RÉACTIONS CATALYTIQUES DE DÉMÉTHYLATION ET DE MÉTHYLATION CONJUGUÉES DES MÉTHYLNAPHTALÈNES

Henri MONTAUBRIC

1963

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Henri MONTAUBRIC

Ingénieur-Chimiste

Licencié ès Sciences

=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

1ère Thèse : Réactions catalytiques de déméthylation et de méthylation conjuguées des méthylnaphtalènes.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 10 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

=-=-=-=-=

MM. R. ROMANET .... Président.

M. BERNARD ....) Examinateurs.
A. THUILLIER ..)

=-=

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE CAEN

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1962-1963

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Mathématiques pures)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme.	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
Mme	GAYRAL	Professeur (Botanique)
MM.	ROMANET	Professeur (Chimie)
	BINET	Professeur (Botanique)
	THUREAU	Professeur (Physique)
	BOURION	Professeur (Mathématiques)
	BACKES	Professeur (Chimie)
	TAMARI	Professeur associé (Mathématiques)
	DOGUET	Professeur sans chaire (Biologie végétale)
	CABANNES	Professeur sans chaire (Physique)
	RYBAK	Professeur sans chaire (Physiologie animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Professeur sans chaire (Physique)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
Melle	COUILLAUD	Professeur sans chaire (Physique)
MM.	GEFFROY	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	BERNARD	Professeur sans chaire (Chimie)
	CHANTREL	Professeur sans chaire (Physique)
	BARRAT	Maître de conférences (Physique)
	LEGROS	Maître de conférences (Physique)
	GAULT	Maître de conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de conférences (Physique)
Melle	DEMEUSY	Maître de conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de conférences (Microbiologie)
Mme	CONNES	Maître de conférences (Physique)

.../

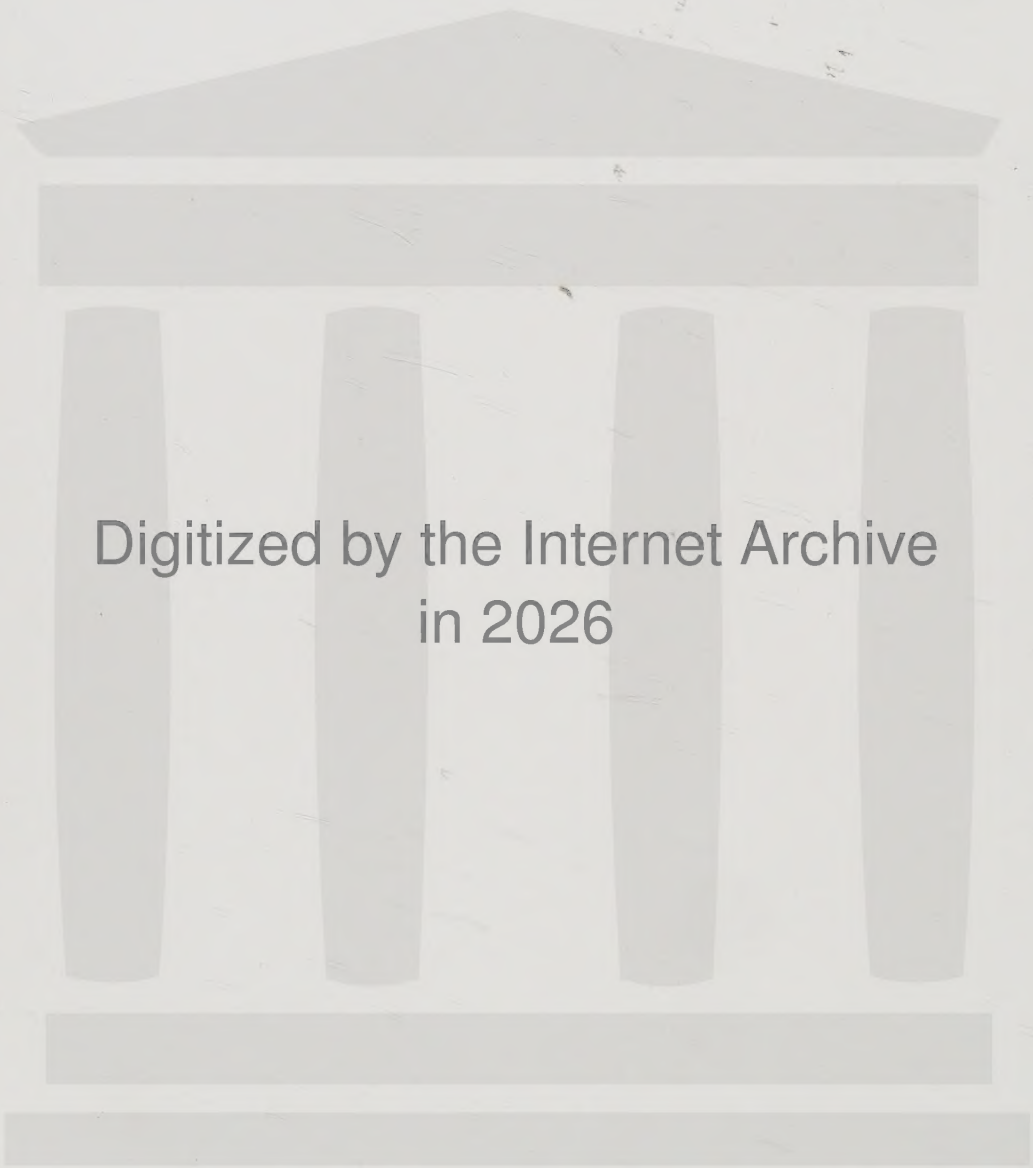
.../

MM.	BOK	Maître de conférences	(Physique appliquée)
	DESCHANVRES	Maître de conférences	(Chimie)
	BOULLARD	Maître de conférences	(Biologie végétale)
	BLANCHETON	Maître de conférences	(Mathématiques)
	THUILLIER	Maître de conférences	(Chimie)
	MERCOUROFF	Maître de conférences	(Physique)
	VALENTIN	Maître de conférences	(Physique)
	SIGNORET	Maître de conférences	(Zoologie)
	CACHON	Maître de conférences	(Zoologie)
	PASTOUR	Maître de conférences	(Chimie)
Mme.	GHINEA	Chargée d'Enseignement	(Mathématiques)

M. CAUCAL — Conseiller Administratif, Chef des services administratifs des Facultés de Droit et de Sciences.

A Monsieur le Professeur ROMANET
Hommage de ma respectueuse reconnaissance

Aux miens


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0001

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie de l'Université de Caen, sous la direction de Monsieur le Professeur R. ROMANET.

Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils qu'il m'a donnés.

Je prie Monsieur le Doyen LOZAC'H de croire à ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs les Professeurs BERNARD et THUILLIER qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Enfin c'est un plaisir pour moi de remercier Mme Goré, M. Tachon, M. Le Marchand et le personnel des différents services pour l'aide qu'ils m'ont apportée, ainsi que tous mes camarades et amis qui, de près ou de loin, ont pu faciliter ce travail.

TABLE DES MATIERES

	Page
I. INTRODUCTION	1
1. CRACKING THERMIQUE	1
2. CRACKING CATALYTIQUE	1
21. Catalyseurs non acides	1
22. Catalyseurs acides	2
Réactions propres au mécanisme sur catalyseur acide	3
II. INSTALLATION EXPERIMENTALE	7
III. PREPARATION DES CATALYSEURS	9
1. CATALYSEUR OXYDE DE CHROME-ALUMINE	9
2. CATALYSEURS SILICE-ALUMINE	9
3. ACTIVATION DES CATALYSEURS PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE	10
IV. DOSAGE DU MELANGE REACTIONNEL	11
1. DOSAGES CHROMATOGRAPHIQUES	11
2. DOSAGE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	12
3. CARACTERISATION DES GAZ FORMES DANS LA REACTION	13
V. NATURE DES REACTIONS ETUDIEES	14
VI. ACIDITE DES CATALYSEURS	17
1. ACIDITE DE L'ALUMINE	17
2. ACIDITE DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME-ALUMINE	18
3. MISE EN EVIDENCE DE L'ACIDITE DES CATALYSEURS	20
4. INFLUENCE DE L'ACTIVATION PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE	22
VII. INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR	23
VIII. EFFETS DU TRAITEMENT DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME-ALUMINE PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE POUR LE CRACKING DU METHYL-1 NAPHTALENE	25

Page

1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 25

11. Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité 25

12. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 2 % d'acide fluorhydrique 26

13. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique 27

14. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhydrique 28

15. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 12 % d'acide fluorhydrique 29

16. Catalyseur silicoaluminate 30

17. Catalyseurs oxyde de chrome-alumine traités par un autre acide que l'acide fluorhydrique 31

18. Interprétation des résultats 31

2. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT 35

21. Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité 35

22. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique 36

221. Expériences faites à 400°C 36

222. Expériences faites à 500°C 37

223. Expériences effectuées à 575°C 37

23. Interprétation des résultats 38

3. INFLUENCE DE LA PRESSION 38

IX CRACKING DU METHYL-2 NAPHTALENE 40

X ISOMERISATION METHYL-1 NAPHTALENE, METHYL-2 NAPHTALENE 41

1. ISOMERISATION DU METHYL-1 NAPHTALENE 41

11. Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité 41

12. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique 41

13. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhydrique 42

14. Catalyseur silicoaluminate 43

2. ISOMERISATION DU METHYL-2 NAPHTALENE 43

3. CONCLUSIONS 44

CONCLUSIONS 45

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

CRACKING DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

Rappelons que le terme de "cracking" désigne toutes les réactions de morcellement des hydrocarbures par rupture de liaisons carbone-carbone.

Le cracking des hydrocarbures aromatiques à chaîne saturée a fait l'objet de nombreux travaux présentant un grand intérêt industriel. Plusieurs types de cracking peuvent se présenter (1) :

1. CRACKING THERMIQUE

C'est une opération faite sans catalyseur ; le mécanisme réactionnel fait intervenir des radicaux libres. Dans le cas des hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale, le noyau aromatique est stable dans les conditions opératoires et la coupure de liaison de la chaîne carbonée se fait en α/β par rapport au noyau avec création d'une double liaison carbone-carbone. Les calculs de force de liaison montrent que cette liaison carbone-carbone est la plus faible.

Par exemple, dans le cas du cumène, on obtient du styrène et du méthane.

2. CRACKING CATALYTIQUE

Ce mode de réaction consiste à faire passer un flux d'hydrocarbure gazeux sur un catalyseur à température plus ou moins élevée. Deux cas sont à considérer suivant le catalyseur utilisé :

21. Catalyseurs non acides

Le type même de catalyseur non acide est le carbone activé. GREENSFELDER, VOGE et GOOD (1) pensent que le cracking sur un tel catalyseur fait intervenir des radicaux libres, comme dans le cas du cracking thermique, plutôt que des ions carbonium ; mais, contrairement à ce qui se passe dans le cas du cracking thermique, il y a saturation de la chaîne latérale.

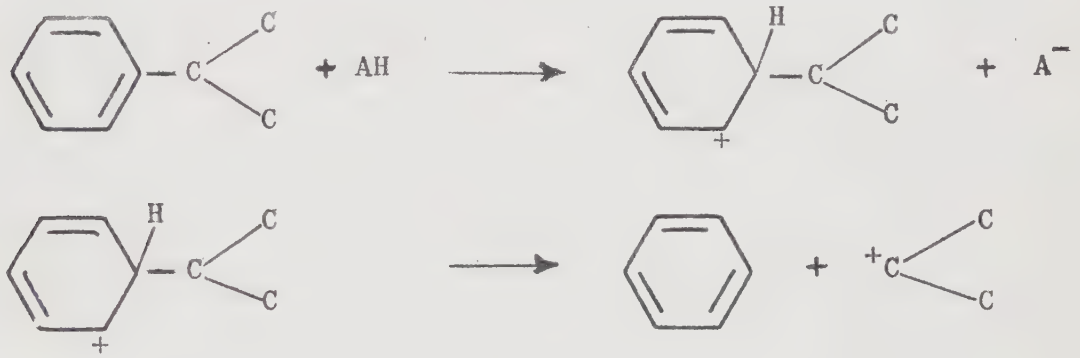
Ainsi, dans le cas du cumène, on obtient du méthane et de l'éthylbenzène.

22. Catalyseurs acides

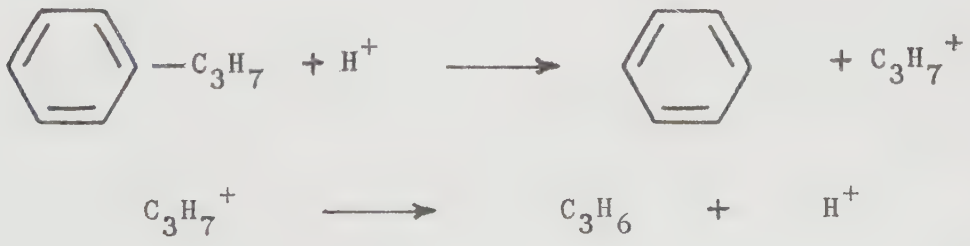
Ce type de cracking donne une désalcoylation complète, la coupure de la chaîne latérale étant faite sur le noyau benzénique. Il a été de loin le plus étudié par de nombreux auteurs, qui ont essayé d'établir une relation entre l'acidité des catalyseurs oxydes et leur activité pour la réaction de cracking.

Les catalyseurs types de ce groupe sont les silicoaluminates, lesquels présentent de fortes propriétés acides. Les résultats montrent que, dans tous les cas, le mécanisme réactionnel passe par l'intermédiaire d'un ion carbonium.

D'après THOMAS (2), la réaction débuterait par addition d'un proton sur une liaison du noyau benzénique adjacente à la chaîne latérale, cette liaison se comportant alors comme une liaison éthylénique localisée. Cette addition se ferait contrairement à la règle de Markovnikov et serait suivie d'une coupure en position $\alpha\beta$ par rapport au carbone porteur de la charge positive :



GREENSFELDER, VOGE et GOOD (1) pensent plutôt qu'il s'agirait d'une réaction d'échange entre un proton et le radical formant la chaîne :



Le cas de l'alumine est intéressant car ce composé se place entre les catalyseurs non acides et les catalyseurs acides proprement dits. L'alumine est un acide faible à propriétés intermédiaires entre les oxydes acides forts et le carbone activé, et, par suite, peut donner des résultats intermédiaires entre ceux du cracking sur catalyseurs non acides et du cracking sur catalyseurs acides.

Réactions propres au mécanisme sur catalyseur acide

Lorsque la réaction se fait par l'intermédiaire d'un ion carbonium la désalcoylation est d'autant plus facile que le groupe alcoyle est plus substitué en position ∝ par rapport au noyau. En effet, l'ion carbonium est de plus en plus difficile à former quand on passe d'un carbone tertiaire à un carbone secondaire et à un carbone primaire. De grandes difficultés sont donc rencontrées dans le cas de la déméthylation, car l'ion CH_3^+ ne se forme que très difficilement. C'est la raison pour laquelle on a considéré pendant longtemps que le benzène était le terme ultime de la désalcoylation d'hydrocarbures aromatiques ayant plus d'un carbone dans leur chaîne, et que le toluène ne subissait pas de désalcoylation. On a réalisé aujourd'hui la désalcoylation du toluène.

Il peut se faire, en même temps que la désalcoylation, une alcoylation par mécanisme inverse : l'ion carbonium formé réagissant sur un noyau aromatique :

Les deux réactions peuvent se conjuguer. Ainsi, dans le cas du toluène par exemple, il faudra considérer les deux équilibres suivants (7, 25) :

$$C_6H_5CH_3 + H^+ \rightleftharpoons CH_3^+ + C_6H_6$$

$$C_6H_5CH_3 + CH_3^+ \rightleftharpoons C_6H_5(CH_3)_2 + H^+$$

Il est important de signaler la présence de réactions secondaires donnant des produits plus légers, ainsi que la destruction de la molécule en méthane, carbone et hydrogène. De même, les ions carbonium formés lors de la réaction peuvent se décomposer.

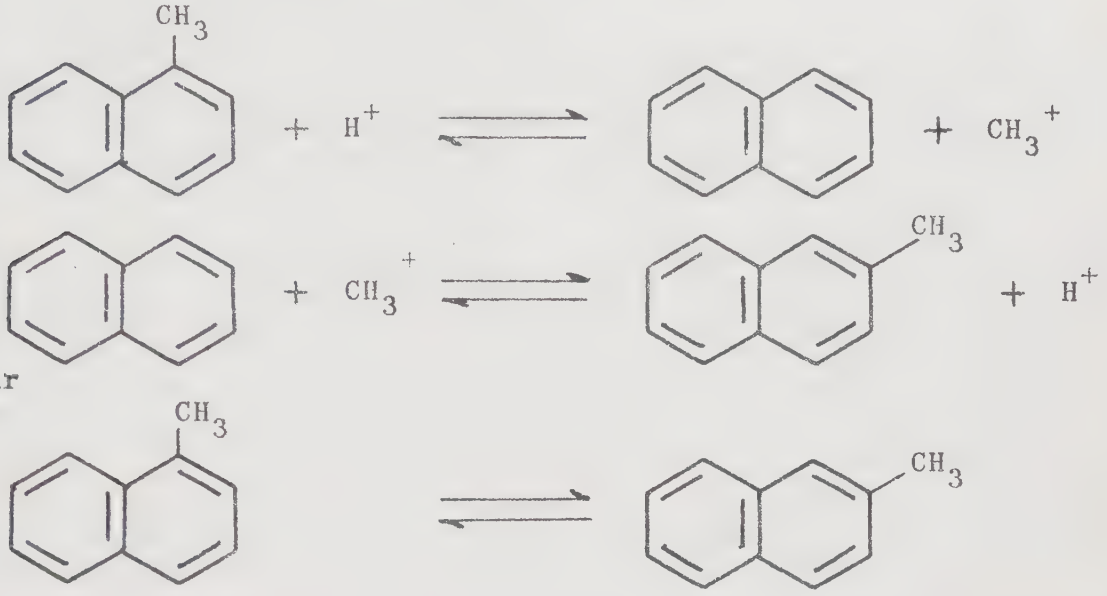
Le cas du méthylnaphtalène se présente de façon analogue à celui du toluène. Sur des catalyseurs acides on peut observer une méthylation et une déméthylation conjuguées (7) :

$$C_{10}H_7CH_3 + H^+ \rightleftharpoons C_{10}H_8 + CH_3^+$$

$$C_{10}H_7CH_3 + CH_3^+ \rightleftharpoons C_{10}H_6(CH_3)_2 + H^+$$

Les méthylnaphtalènes présentent de plus l'intérêt de permettre l'étude de la transposition du groupe méthyle de la position 1 à

la position 2 en présence d'un catalyseur acide. GRAVILOV et BUZANOV (3) ont remarqué cette isomérisation et l'attribuent à la plus grande stabilité de l'isomère méthylé en 2 :



et par suite

Il y a quelques années, DOUMANI a fait une revue bibliographique des travaux effectués sur la déméthylation d'hydrocarbures aromatiques (4).

La plupart des travaux de déméthylation des méthylnaphtalènes ont été entrepris dans un but industriel et, de ce fait, les auteurs ne donnent que peu de renseignements. Il s'agit, dans la plupart des cas, de réactions de cracking en présence d'hydrogène (hydrocracking).

Les premiers travaux sont dus à IPATIEW et ORLOW (5), qui opèrent un cracking thermique en présence d'hydrogène, sous une pression de 70 atmosphères.

Les premiers catalyseurs acides utilisés apparaissent en 1940. Ainsi SACHANEN (6) emploie l'argile.

En 1945 HANSFORD (7) étudie le transfert des groupes méthyle sur des catalyseurs silicoaluminates et indique la présence d'une méthylation et d'une déméthylation conjuguées des méthylnaphtalènes donnant du naphtalène et des diméthylnaphtalènes. Il reprend les mêmes expériences en présence de benzène et constate que les groupes méthyle ne sont pas transférés du méthylnaphtalène sur le benzène.

De nombreuses réactions d'hydrocracking ont été ensuite étudiées sur des catalyseurs tels que :

-silice-alumine-oxyde de zirconium (8)

-alumine-oxyde de nickel-oxyde de chrome (9)

-silice-oxyde de nickel-oxyde de cobalt (10)

- alumine-oxyde de chrome (11 et 12) .

Le rôle activant de l'acide fluorhydrique sur l'alumine, pour les réactions d'isomérisation et de cracking catalytiques, a été exploité à des fins industrielles. BERG, KINDSCHY, REVEAL et SANER (13) ont étudié le rôle de cette activation pour les réactions de désalcoylation d'hydrocarbures aromatiques.

Nous avons étudié les réactions de déméthylation et de méthylation conjuguées des méthylnaphtalènes sur des catalyseurs ayant l'alumine comme support, en cherchant à montrer quels types de réactions se produisaient. Nous avons porté notre attention sur des catalyseurs à acidité très faible : oxyde de chrome-alumine. Ces corps catalysent ordinairement des réactions telles que : hydrogénation, déshydrogénation, déshydrocyclisation, isomérisation...

Des essais préliminaires nous ayant montré qu'ils catalysent les réactions de déméthylation, mais pratiquement pas les réactions de méthylation, leur étude nous a paru intéressante.

Traités par l'acide fluorhydrique, ces composés deviennent capables de catalyser les réactions de méthylation. Cette observation doit apporter quelque lumière sur l'influence de l'acidité du catalyseur dans les réactions de méthylation et de déméthylation.

Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux donnés par les silicoaluminates ou l'alumine seule.

On a étudié l'action des catalyseurs oxyde de chrome-alumine en fonction des facteurs suivants :

- influence de la quantité d'acide fluorhydrique utilisée lors de l'activation,
- influence de la température,
- influence du temps de contact,
- influence de la pression.

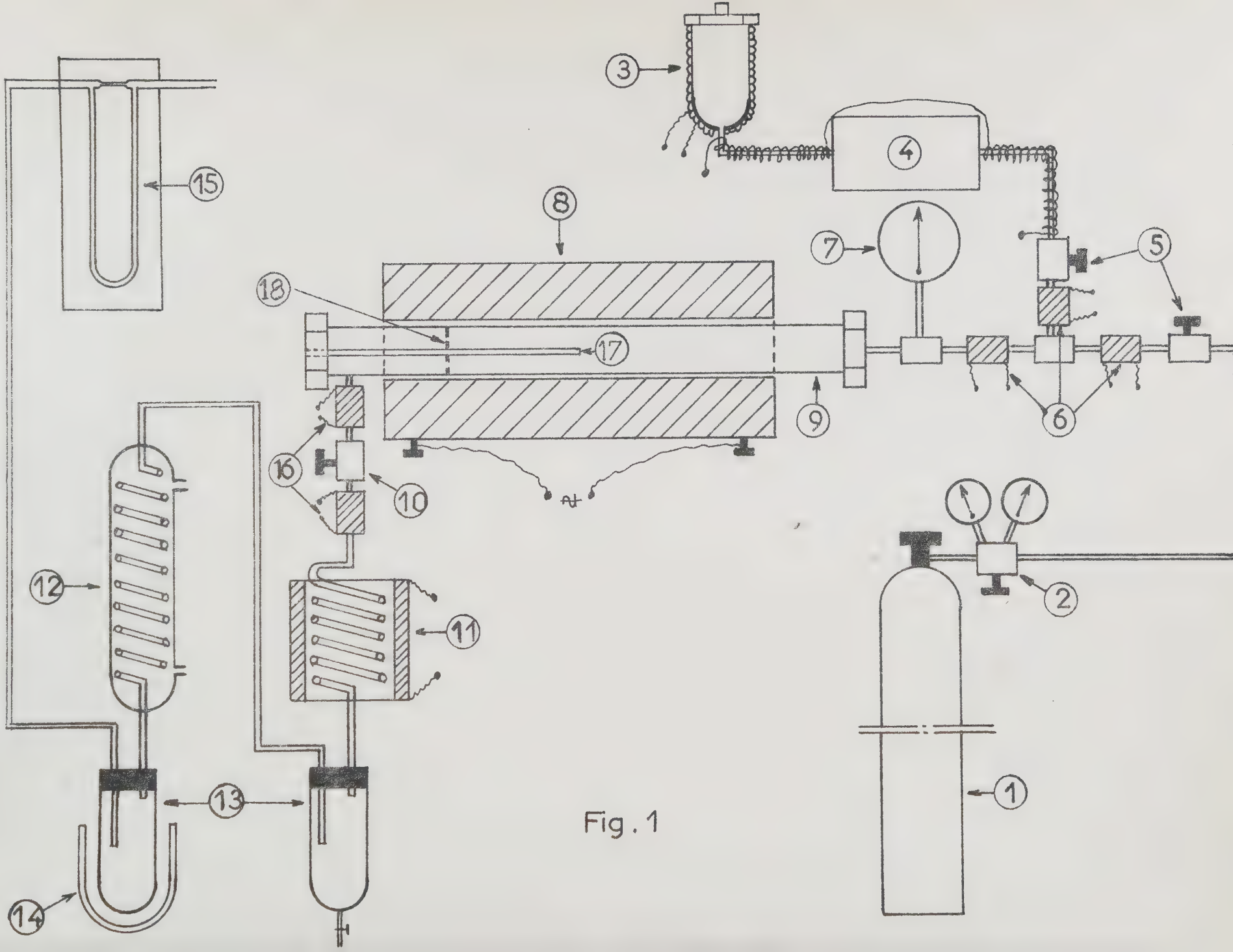


Fig. 1

1 - Bouteille d'azote.

2 - Manodétendeur.

3 - Récipient à hydrocarbure avec système de chauffage.

4 - Pompe doseuse.

5 - Vannes d'entrée.

6 - Résistances de chauffage.

7 - Manomètre.

8 - Four électrique.

9 - Tube à catalyse.

10 - Vanne de sortie.

11 - Réfrigérant à huile avec système de chauffage.

12 - Réfrigérant à eau.

13 - Récepteurs.

14 - Piège à carboglace.

15 - Débitmètre.

16 - Résistances de chauffage.

17 - Gaine thermométrique.

18 - Grille métallique.

II. INSTALLATION EXPERIMENTALE

L'appareil utilisé a été monté au laboratoire pour permettre d'entreprendre l'étude des réactions à des pressions pouvant atteindre 10 Kg/cm^2 ; les expériences sont faites en continu avec un catalyseur en lit fixe.

Le montage comprend (Figure 1):

- un tube à catalyse étanche (9) en acier inoxydable 18/8/2,5 de 40 mm de diamètre, placé dans un four horizontal (8) à chauffage électrique et muni d'une gaîne thermométrique (17). Ce tube peut être mis en relation soit avec une bouteille d'azote (1) permettant de purger l'appareil, soit avec le réservoir à hydrocarbure (3). Une vanne à pointeau (10) permet de régler le flux d'hydrocarbures sortant du tube à catalyse.

- un réservoir à hydrocarbure (3) et une pompe doseuse à débit réglable (4). Cette pompe permet l'envoi de l'hydrocarbure dans l'appareil à vitesse constante. Le réservoir, les tuyauteries et le corps de la pompe sont munis de systèmes de chauffage (6) portant le méthyl-2 naphtalène un peu au-dessus de sa température de fusion dans le cas où l'on opère sur ce produit.

- un système de condensation comprenant :

  - un réfrigérant en cuivre (11) pouvant être maintenu à 80°C par un bain d'huile chauffé électriquement (afin d'éviter les condensations de naphtalène).
  - un réfrigérant à eau (12)
  - un piège à carboglace (14).

Les récepteurs (13) sont placés après le réfrigérant en cuivre et dans le piège à carboglace. Les fractions recueillies dans ces deux récepteurs sont jointes.

L'appareil comprend de plus un débitmètre (15) et un dispositif de prise d'échantillon gazeux. Canalisations et vannes après le tube à catalyse sont maintenues au voisinage de 90°C pour éviter les condensations de naphtalène (résistances de chauffage 16).

La température de l'expérience est prise à l'intérieur du tube à catalyse à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel, introduit dans la gaîne thermométrique, dont la soudure chaude est placée au centre de la zone occupée par le catalyseur. Cette température est

enregistrée sur un appareil potentiométrique "MECI" à compensation automatique de soudure froide. Cet appareil à plusieurs directions permet de prendre la température en différents points de l'installation. Nous avons vérifié que la température est sensiblement constante le long de la zone catalytique.

Emploi du réacteur :

Le réacteur contient un volume connu de catalyseur, lequel occupe une portion cylindrique du tube à catalyse entre une grille métallique solidaire de ce tube et un tampon de laine de verre. Les différents systèmes de chauffage sont mis en route et réglés (réglages manuels) jusqu'à obtention des températures désirées.

On balaie le réacteur avec un courant d'azote sec afin d'éliminer l'air présent ; puis l'opération est mise en route en branchant le réacteur sur la pompe doseuse réglée à un débit prédéterminé.

Les fractions soutirées des récepteurs (13) sont analysées par chromatographie en phase gazeuse. Leur composition est constante lorsque tout l'azote contenu dans le tube à catalyse a été chassé et que la température du tube est stabilisée. C'est évidemment cette composition constante qui est retenue au point de vue expérimental.

Le catalyseur est renouvelé pour chaque expérience afin d'éviter les résultats faussés par un dépôt de carbone sur le catalyseur et par son vieillissement éventuel. Le tube à catalyse est nettoyé régulièrement pour le débarrasser des dépôts de carbone.

III. PREPARATION DES CATALYSEURS

Nous avons préparé deux types de catalyseurs : les catalyseurs oxyde de chrome-alumine et les catalyseurs silice-alumine.

1. CATALYSEURS OXYDE DE CHROME-ALUMINE

Ces catalyseurs ont été préparés en imprégnant une alumine activée commerciale avec une solution aqueuse d'acide chromique (14). L'alumine utilisée provient des "Imperial Chemical Industries" (Catalyseur I.C.I. N° 12).

On place 135 g d'alumine activée dans une fiole à vide sur laquelle est adaptée une ampoule à brome, cette fiole est reliée à une trompe à eau. On prépare ensuite une solution aqueuse d'acide chromique ; le volume de cette solution est égal au volume total des pores de l'alumine utilisée (50 cm^3 dans le cas présent) et la quantité d'acide chromique dissous est calculée pour avoir la composition finale désirée.

Cette solution est placée dans l'ampoule à brome; on fait le vide dans la fiole et on introduit peu à peu le liquide en agitant fortement.

Quand toute la solution a été ajoutée et que l'alumine a été uniformément imprégnée, le catalyseur est retiré de la fiole, séché à l'étuve et calciné 12 heures à 550°C. A cette température, l'acide chromique CrO_3 se transforme partiellement en oxyde de chrome trivalent Cr_2O_3.

Nous avons ainsi préparé un catalyseur contenant théoriquement 10 % en masse d'oxyde de chrome, teneur calculée en Cr_2O_3.

2. CATALYSEURS SILICE-ALUMINE

Ces catalyseurs ont été préparés par précipitation d'alumine sur un gel de silice (15).

a) Obtention du gel de silice :

On prépare deux solutions :

A { 1.000 cm^3 d'eau
  { 500 cm^3 d'une solution aqueuse de silicate de sodium à 200 g SiO_2/litre ;

B { 245 cm^3 d'une solution de HCl 4 N
  { 300 cm^3 d'eau.

DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES CATALYSEURS

La détermination de la surface spécifique des catalyseurs a été faite sur un sorptomètre "Perkin Elmer".

On fait, pour chaque catalyseur étudié, la mesure du volume d'azote adsorbé par le catalyseur, à la température de l'azote liquide, ou du volume d'azote désorbé lorsqu'on réchauffe le catalyseur à partir de la température de l'azote liquide, pour trois pressions partielles d'azote. Ces trois pressions partielles sont choisies de telle sorte que les points représentatifs des trois mesures d'adsorption se placent dans la portion rectiligne de l'isotherme de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET). Ceci permet de tracer l'isotherme d'adsorption BET et de calculer par l'intermédiaire de sa pente et de son ordonnée à l'origine la surface spécifique du catalyseur.

Les déterminations de surface spécifique nous ont donné les résultats suivants :

Catalyseur	Surface spécifique (m^2/g)
Alumine	125
Oxyde de chrome-alumine	79
Oxyde de chrome-alumine traité par 4 % de HF	74
Oxyde de chrome-alumine traité par 8 % de HF	70
Oxyde de chrome-alumine traité par 12 % de HF	69
Silice-alumine	670

On refroidit les deux solutions à 5°C puis on ajoute A dans B en agitant vigoureusement. L'addition terminée, on verse le mélange dans un grand cristallisoir. La solution obtenue se prend en masse en quelques instants. Le gel est alors coupé en petits cubes et traité immédiatement par une solution aqueuse normale d'acide chlorhydrique pendant deux heures, puis par une nouvelle solution normale d'acide chlorhydrique pendant une nuit.

Le gel est alors lavé à l'eau distillée en continu dans une essoreuse jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'ions Cl^- ou Na^+.

b) Précipitation d'alumine sur ce gel de silice :

Le gel est dispersé dans une solution aqueuse de chlorure d'aluminium $AlCl_3$ en quantité calculée pour obtenir la composition finale désirée. On précipite l'alumine $Al(OH)_3$ en ajoutant progressivement une solution aqueuse d'ammoniaque avec forte agitation jusqu'à pH égal à 7.

Le produit est lavé à l'eau distillée en continu jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'ions Cl^-, séché à l'étuve, broyé, tamisé, calciné dix heures au four à 580°C et tamisé à nouveau. Le produit retenu a une granulomètrie comprise entre les modules 24 et 20 (normes françaises AFNOR).

Nous avons ainsi préparé un catalyseur contenant 10 % d'alumine en masse.

3. ACTIVATION DES CATALYSEURS PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Nous avons activé ces deux types de catalyseurs par l'acide fluorhydrique de la façon suivante :

Les catalyseurs sont traités par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique dont le volume correspond à celui nécessaire à leur imprégnation et dont la teneur en acide fluorhydrique correspond à un pourcentage donné de la masse de catalyseur traité. On chauffe deux heures au bain de sable en agitant, puis deux heures au four à 480°C.

On remarque, lors de l'activation, un fort dégagement de chaleur dès qu'on verse la solution d'acide fluorhydrique. Le catalyseur réagit violemment. A partir d'une quantité de 8 % d'acide fluorhydrique, le catalyseur se prend en masse et il est nécessaire de broyer les agglomérats ainsi obtenus.

Nous avons ainsi préparé les catalyseurs suivants :

Catalyseur oxyde de chrome-alumine activé par 2 % de HF.
" " " " " 4 % de HF.
" " " " " 8 % de HF.
" " " " " 12 % de HF.

Catalyseur silice-alumine activé par 4 % de HF.

IV. DOSAGE DU MELANGE REACTIONNEL

La réaction conduit à un mélange composé de :

- naphtalène
- méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes
- diméthylnaphtalènes

1. DOSAGES CHROMATOGRAPHIQUES

L'appareil utilisé est un chromatographe "Griffin et George" MK2 équipé d'un enregistreur-intégrateur "Brown Honeywell".

Pour mener à bien les dosages chromatographiques, il est nécessaire d'utiliser une phase stationnaire résistant à une température de 200°C. Nous avons adopté un élastomère de la famille des silicones "composé E 301". La phase stationnaire est déposée sur support célite (20 % de la masse du support).

La longueur utile de la colonne est de 100 cm, son diamètre intérieur de 0,7 cm.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pression d'entrée : 650 mm de Hg
- gaz vecteur : azote ; débit : 0,8 l/h
- pression de sortie : 400 mm de Hg
- courant dans le pont de mesures du catharomètre : 100 mA
- température du four : 214°C.

Deux des constituants du mélange après réaction —naphtalène et méthyl-2 naphtalène —étant solides à la température ambiante, ce mélange peut éventuellement se séparer en deux phases dont une solide. Dans ce cas, on ajoute la quantité d'éther juste suffisante pour obtenir une seule phase liquide au moment de l'introduction dans l'appareil de chromatographie. L'éther ayant un temps de rétention très court dans les conditions opératoires adoptées, sa présence ne gêne pas le dosage.

Si on prend la valeur 1 comme temps de rétention du naphtalène, les divers temps de rétention sont les suivants dans les conditions opératoires ci-dessus :

- naphtalène 1
- méthyl-2 naphtalène 1,42
- méthyl-1 naphtalène 1,50
- diméthylnaphtalènes 2,04

Nous n'avons pas réussi à séparer par chromatographie en phase gazeuse les méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes, les temps de rétention étant trop voisins. Par suite, on obtient seulement la composition en naphtalène, monométhylnaphtalènes et diméthylnaphtalènes.

La question de la structure des diméthylnaphtalènes formés (10 isomères possibles) n'a pas été abordée.

Les résultats des dosages chromatographiques se placent dans les limites expérimentales suivantes :

- erreur relative inférieure à 10^{-2} pour des concentrations en masse de l'ordre de 60 %,
- erreur relative inférieure à 2.10^{-2} pour des concentrations en masse de l'ordre de 10 %,
- erreur relative de l'ordre de 10^{-1} pour des concentrations en masse voisines de 4 %.

Le dosage relatif des méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes a été fait par résonance magnétique nucléaire. Pour cela le mélange provenant de la réaction est distillé sous pression réduite de façon à isoler la fraction monométhylnaphtalène et cette fraction est dosée par RMN (la présence éventuelle de naphtalène ne gêne pas).

2. DOSAGE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La méthode de dosage par résonance magnétique nucléaire est basée sur le fait que l'intensité intégrale d'un multiplet d'absorption est directement proportionnelle au nombre des protons responsables de cette absorption.

Les protons du groupe CH_3 du méthyl-1 naphtalène et ceux du groupe CH_3 du méthyl-2 naphtalène donnent chacun un multiplet non résolu, distinct l'un de l'autre.

- méthyl-1 naphtalène $\tau(CH_3) = 7,76$
- méthyl-2 naphtalène $\tau(CH_3) = 7,85$

L'absorption due aux hydrogènes du groupement aromatique se place très loin de celle due aux groupements méthyle.

Le dosage est donc très simple ; il suffit de prendre un spectre suffisamment large pour permettre un planimétrage aisé ; le rapport des aires respectives des pics donne le rapport du méthyl-1 au méthyl-2 naphtalène présents dans le mélange.

Lorsque l'échantillon est trop concentré en méthyl-2 naphtalène, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité d'où une diminution de la sensibilité par étalement des raies, il suffit d'ajouter une petite quantité de benzène qui diminue la viscosité de l'échantillon sans perturber les aires des multiplets de résonance magnétique nucléaire.

Pour des mélanges sensiblement équimoléculaires de méthyl-1 et méthyl-2 naphtalènes l'erreur relative des dosages ainsi effectués est inférieure à 10^{-2}.

3. CARACTERISATION DES GAZ FORMES DANS LA REACTION

Les réactions étudiées s'accompagnent de la formation d'une petite quantité de gaz. Nous avons utilisé, afin de caractériser ces gaz, la méthode de chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil du type JANAK. Le gaz vecteur est le gaz carbonique ; il est absorbé à la sortie de la colonne par une solution concentrée de potasse.

Les différents constituants du mélange gazeux introduit dans l'appareil de chromatographie sont détectés en mesurant à pression constante les volumes de gaz qui sortent de la colonne chromatographique après traversée de la solution de potasse.

Nous n'avons jamais mis en évidence que la présence d'hydrogène et de méthane dans les gaz provenant des réactions étudiées.

V.NATURE DES REACTIONS ETUDIEES

On a rappelé dans ce qui précéde que le cracking des hydrocarbures aromatiques, par passage sur des silicoaluminates, se fait par un "mécanisme acide" dans lequel interviennent des ions carbonium. Les réactions qui se produisent lorsqu'on utilise un catalyseur à base d'alumine sont moins bien connues, et il nous a paru nécessaire de les préciser, afin de permettre une bonne compréhension de nos résultats.

Les méthylnaphtalènes ne possédant qu'un seul carbone dans la chaîne latérale ne permettent pas de connaître le mécanisme réactionnel, car, quel que soit le type de cracking qui se produise, ils donnent, comme produit primaire de désalcoylation, un seul corps : le naphtalène. Il n'en est pas de même pour les hydrocarbures aromatiques possédant plusieurs carbones dans leur chaîne latérale, lesquels fournissent, suivant les réactions de cracking, des produits différents.

Ainsi le cumène est-il particulièrement intéressant car il donne, comme nous l'avons vu (1), des résultats très différents suivant le mécanisme de la réaction. Le cracking thermique donne du styrène,

le cracking catalytique non acide conduit à l'éthylbenzène,

tandis que le cracking catalytique acide fournit du benzène

Il est donc facile, en faisant passer du cumène sur le catalyseur à étudier, de connaître, au vu des corps obtenus, les types de réactions qui se sont produites.

Nous avons donc étudié le comportement du cumène par passage sur le catalyseur oxyde de chrome-alumine, afin de voir quel était le type de cracking prédominant, puis sur ce même catalyseur traité par l'acide fluorhydrique pour observer la modification apportée par ce traitement aux propriétés du catalyseur.

Les dosages des produits obtenus ont été faits par chromatographie en phase gazeuse dans le même appareil que celui décrit précédemment, dans les conditions opératoires suivantes :

- pression d'entrée : 735 mm de Hg
- gaz vecteur : azote ; débit : 1 litre/heure
- pression de sortie : 400 mm de Hg
- courant dans le pont de mesures : 100 mA
- température du four : 100°C.

En prenant le temps de rétention du benzène comme unité, les divers produits ont des temps de rétention qui se répartissent de la façon suivante :

- éthylbenzène 3,4
- styrène 4,2
- cumène 5,1

A 500°C, sous pression atmosphérique, et avec un temps de contact de 10 secondes , nous obtenons les résultats suivants :

	benzène	éthylbenzène	styrène
Catalyseur non traité	4 %	1,5 %	0 %
Catalyseur traité	5 %	1,5 %	0 %

dans les mêmes conditions et avec un temps de contact de 20 secondes :

	benzène	éthylbenzène	styrène
Catalyseur non traité	8 %	3 %	0 %
Catalyseur traité	10 %	3 %	0 %

Les deux seules réactions qui se manifestent sont donc les crackings catalytiques non acide et acide, ce dernier étant prédominant. Le traitement par l'acide fluorhydrique favorise la réaction de cracking acide.

Nous avons donc considéré que les variations des résultats obtenus sur les catalyseurs oxyde de chrome-alumine, en fonction de la quantité d'acide fluorhydrique utilisée dans leur activation, étaient dues aux modifications de leurs propriétés acides.

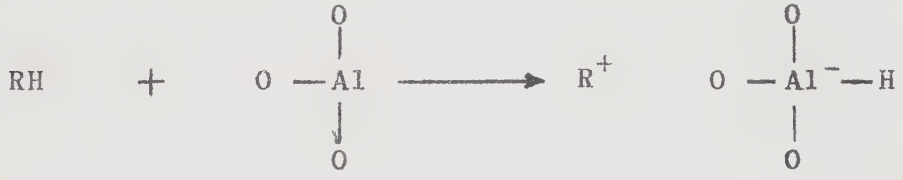
VI. ACIDITE DES CATALYSEURS

On admet que l'activité d'un catalyseur de cracking de type acide est directement liée au nombre de centres acides existant à sa surface. Nous nous proposons donc d'étudier l'acidité de l'alumine seule et des catalyseurs oxyde de chrome-alumine, ainsi que l'influence du traitement par l'acide fluorhydrique sur cette acidité.

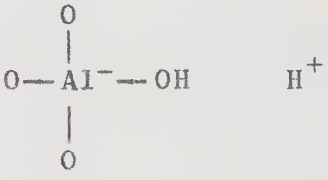
1. ACIDITE DE L'ALUMINE

L'alumine présente une certaine acidité ; les centres acides proviendraient d'atomes d'aluminium incomplètement coordonnés, pouvant passer facilement de la coordinence 3 à la coordinence 4 par action de la substance qui vient en contact avec eux.

Deux types d'acidité peuvent se présenter :

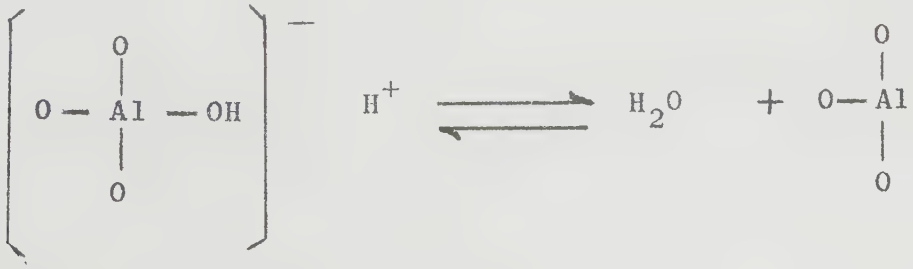


Acidité de Lewis



Acidité de Brönsted

D'après TRAMBOUZE, PERRIN et de MOURGUES (16), la somme de ces acidités serait constante ; l'acidité de Lewis serait une sorte d'anhydride de l'acide protonique suivant le schéma :



Selon OBLAD, MILLIKEN et MILLS (17), le type d'acidité prédominant à haute température (400-600°C) est celui de Lewis ; ce type d'acidité est donc responsable de la réaction de cracking acide. Ceci est en accord avec les travaux de MAPES et EISCHENS (18) sur les spectres d'absorption infrarouges d'ammoniac chimisorbé sur des catalyseurs de cracking. Dans ces spectres, les raies provenant de NH_4^+ (dont la formation correspond à une acidité de Brönsted) sont faibles, celles provenant de NH_3 sont intenses.

PINES et HAAG (19) ont noté l'empoisonnement des centres acides de l'alumine par action de l'eau. L'acidité d'une alumine est une fonction croissante de la température à laquelle elle a été déshydratée jusqu'à masse constante.

Ces mêmes auteurs ont remarqué que le mode de préparation de l'alumine est un facteur déterminant de son acidité ou de l'acidité qu'elle manifeste dans les catalyseurs oxyde de chrome déposé sur alumine ; ils insistent sur le rôle prépondérant de l'alumine dans ces derniers.

Ils distinguent ainsi toute une gamme d'alumines ayant des propriétés acides situées entre les deux extrêmes suivants :

- l'alumine préparée par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium qui présente un grand nombre de sites acides à propriétés acides intrinsèques fortes.

- l'alumine préparée à partir de l'aluminate de potassium qui présente aussi un grand nombre de sites acides mais à propriétés acides intrinsèques faibles.

2. ACIDITE DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME-ALUMINE

Le cas des catalyseurs oxyde de chrome-alumine est un peu plus compliqué car, en plus des propriétés acides dues à l'alumine qui sont prédominantes, s'ajoutent celles apportées par l'oxyde de chrome.

VOLTZ, HIRSCHLER et SMITH (20) pensent que l'acidité supplémentaire est due à l'état d'oxydation de la surface. Ainsi, une alumine imprégnée par de l'acide chromique et calcinée présente une acidité nettement plus forte si on lui a fait subir un traitement oxydant que si on l'a soumise à un traitement réducteur au cours de la calcination. Il existerait d'une part une acidité inhérente à l'état réduit de la surface (atome de chrome de nombre d'oxydation + III) et, d'autre part, une acidité qui serait liée à la proportion d'atomes de chrome de nombre d'oxydation + VI présents.

Ces auteurs ont montré expérimentalement que la différence entre l'acidité d'un catalyseur oxyde de chrome-alumine calciné en atmosphère oxydante et l'acidité de ce même catalyseur calciné en atmosphère réductrice est proportionnelle au double de la masse de chrome à l'état d'oxydation + VI. Un centre acide correspondrait

donc à deux atomes de chrome de nombre d'oxydation + VI.

Pour déterminer la proportion de chrome se trouvant à l'état oxydé à la surface du catalyseur, nous avons utilisé la méthode de dosage iodométrique. Cette méthode consiste à traiter un poids connu de catalyseur par de l'iodure de potassium en milieu acide chlorhydrique et à doser l'iode libéré par le thiosulfate de sodium.

Nos résultats sont les suivants:

a) Catalyseurs oxyde de chrome-alumine non traités par l'acide fluorhydrique : dans ces catalyseurs la proportion de chrome de nombre d'oxydation + VI dépend des traitements qu'ils ont subi au cours de la calcination. Le catalyseur que nous avons utilisé dans la partie expérimentale présente environ 50 % de son chrome sous forme oxydée ;

b) Catalyseurs oxyde de chrome-alumine traités par l'acide fluorhydrique : dans tous les cas mentionnés ci-dessus (traitement par 2, 4, 8 ou 12 % d'acide fluorhydrique) on obtient une proportion de chrome de nombre d'oxydation + VI sensiblement constante, de l'ordre de 5 %. On aurait donc une "stabilisation" de la forme réduite à l'égard de la calcination du catalyseur dans l'air(*).

Nous avons toujours préparé le même catalyseur avec ou sans traitement ultérieur à l'acide fluorhydrique. Dans ces conditions on peut penser que, dans le cas d'un traitement par cet acide, l'acidité due à l'oxyde de chrome intervient de façon constante. Au contraire, pour le catalyseur non traité, l'acidité due à l'oxyde de chrome est nettement plus importante intrinsèquement.

L'acide fluorhydrique étant sans action sur l'oxyde de chrome trivalent, on pourra admettre, lors de la comparaison des résultats obtenus avec des catalyseurs traités, que les différences observées sont dues essentiellement à une modification subie par l'alumine au cours du traitement par l'acide fluorhydrique.

(*) Il est difficile de préciser qu'elle est l'action de l'acide fluorhydrique sur l'oxyde de chrome CrO_3. Si on fait le même traitement en remplaçant l'acide fluorhydrique par l'acide chlorhydrique, on observe un dégagement de chlore suivant

$$CrO_3 + 6\ HCl \longrightarrow CrCl_3 + 3/2\ Cl_2 + 3\ H_2O$$

et le dosage iodométrique donne encore un pourcentage de chrome de nombre d'oxydation + VI égal à 5 % . La "stabilisation" de la forme réduite se comprend facilement, le chlorure chromique étant stable à la température à laquelle nous effectuons la calcination.

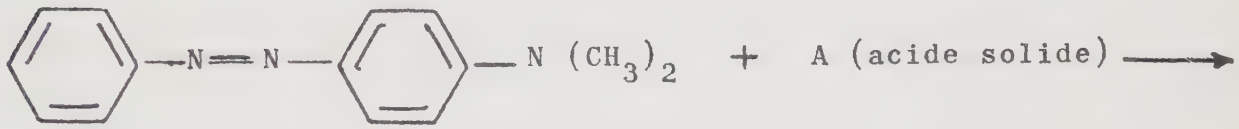
Dans le cas de l'acide fluorhydrique, la réaction comparable à celle donnée par l'acide chlorhydrique est très improbable ; effectivement, on n'observe pas de dégagement de fluor. Remarquons seulement que le ou les composés formés correspondent au nombre d'oxydation + III du chrome et ne sont pas oxydés au cours de la calcination, ou bien il faudrait admettre que le chrome est entré dans un complexe oxyfluoré dans lequel il est masqué à l'égard de ses réactifs.

3. MISE EN EVIDENCE DE L'ACIDITE DES CATALYSEURS

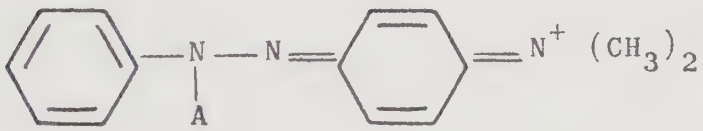
L'étude de l'acidité des solides a fait l'objet de nombreuses études. Plusieurs méthodes de déterminations qualitatives ou quantitatives sont décrites dans la littérature (21).

THOMAS (22) fait le dosage de l'acidité par un titrage en retour à l'aide d'une solution de soude 0,1 N. Ce procédé a été critiqué à cause de la possibilité de modification du solide par le milieu aqueux. Dans le cas de l'alumine particulièrement, l'acidité disparait complétement sous l'influence de l'eau. Nous n'avons pu mettre en évidence aucune acidité par ce procédé.

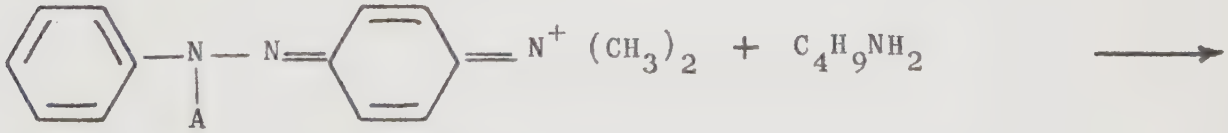
On préfère effectuer le dosage par une amine, la butylamine par exemple, en milieu organique, benzène en général, en présence de p-diméthylaminoazobenzène qui se colore en rouge sur la surface du solide acide. JOHNSON (23) explique ce dosage de la façon suivante :

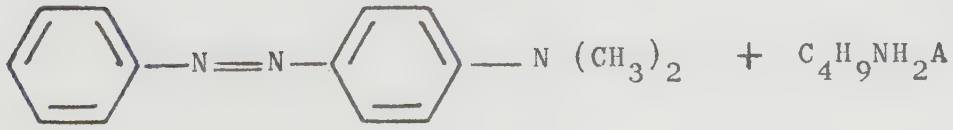


p-diméthylaminoazobenzène forme jaune



p-diméthylaminoazobenzène forme rouge





Les catalyseurs oxyde de chrome-alumine présentant une coloration qui peut varier du marron foncé au vert foncé ne peuvent être étudiés directement par cette méthode. On a suggéré dans un tel cas de mélanger le solide pulvérulent considéré à un solide blanc neutre, également en poudre, pour que la coloration rouge à la surface du solide étudié soit visible.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode aux catalyseurs oxyde de chrome-alumine que nous avons préparé, mais ceux-ci présentant des acidités très faibles, les résultats quantitatifs ne sont pas significatifs ; qualitativement on remarque que ces catalyseurs présentent tous une certaine acidité.

Dans le cas de l'alumine seule, on trouve une nette différence suivant que l'alumine a été préalablement déshydratée par chauffage à 500°C ou non.

Alumine	Traitement	Coloration du p-diméthylaminoazobenzène
non déshydratée	sans traitement	jaune
	traitement par 4 % de HF	rosée
déshydratée	sans traitement	quelques points rouges
	traitement par 4 % de HF	rouge vif

L'eau masque donc les centres acides de l'alumine. Le traitement par l'acide fluorhydrique augmente nettement dans les deux cas l'acidité de l'alumine. L'alumine non traitée utilisée dans ce travail est à classer parmi les alumines ayant des centres acides à propriétés acides intrinsèques faibles.

4. INFLUENCE DE L'ACTIVATION PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

L'influence, sur son acidité, de l'activation de l'alumine par l'acide fluorhydrique a été étudiée par WEBB (24). Faisant, sur des alumines ainsi traitées, des mesures d'acidité par chimisorption d'ammoniac, il a constaté que la quantité d'ammoniac chimisorbé était indépendante de la quantité d'acide fluorhydrique utilisée pour l'activation, mais que l'ammoniac était d'autant plus fortement chimisorbé que la quantité d'acide fluorhydrique utilisée était plus grande (mesures effectuées dans le domaine 0 à 6 % en masse d'acide fluorhydrique).

Cette méthode de détermination de l'acidité des solides par chimisorption d'ammoniac a le double intérêt de permettre le dosage de l'acidité et l'étude de la force de cette acidité.

L'acidité présente à la fois un aspect qualitatif et un aspect quantitatif. L'acide fluorhydrique augmenterait la force des centres acides et non leur nombre.

Les mesures des pourcentages d'ammoniac retenu par le catalyseur, après pompage à différentes températures, permettent l'étude de la force des centres acides dans les conditions mêmes d'emploi du catalyseur. WEBB a ainsi montré que la force de l'acidité, à une même température, est une fonction croissante de la quantité d'acide fluorhydrique utilisée (dans le domaine 0 à 6 % en masse d'acide) ; et pour une même quantité d'acide fluorhydrique utilisée la force de l'acidité est une fonction décroissante de la température.

Il est possible que l'accroissement de la force d'acidité des centres acides d'un catalyseur à base d'alumine, sans modification de leur nombre, soit dû au remplacement des groupements OH — qui sont toujours présents sur une alumine — par des atomes de fluor. L'atome de fluor étant plus électronégatif que le OH, il en résulte un accroissement de l'acidité des centres acides.

VII.INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR

Nous avons employé plusieurs types de catalyseurs afin de voir quels types de réactions se produisaient en dehors de la production de naphtalène. Ces catalyseurs sont les suivants :

- un catalyseur silicoaluminate qui est connu pour donner des réactions typiques de cracking acide.

- un catalyseur oxyde de chrome-alumine d'une part et l'alumine seule d'autre part, ceci permettant d'apprécier le rôle de l'oxyde de chrome.

- un catalyseur oxyde de chrome-alumine identique au précédent mais traité par 4 % en masse d'acide fluorhydrique, et de l'alumine traitée par 4 % en masse d'acide fluorhydrique pour apprécier l'effet du traitement par cet acide.

A partir du méthyl-1 naphtalène, dans des conditions opératoires identiques : température 525°C, pression atmosphérique et temps de contact de 7,5 secondes, nous obtenons les résultats suivants :

Catalyseurs	Naphtalène	Méthyl-2 naphtalène	Diméthyl-naphtalènes	Produits légers *
Al_2O_3	0,5 %	-	-	-
Al_2O_3; HF 4 %	8,4 %	37 %	4,8 %	-
Cr_2O_3 -Al_2O_3	5,2 %	-	-	-
Cr_2O_3 -Al_2O_3 HF 4 %	12,8 %	30 %	5,5 %	-
SiO_2 -Al_2O_3	9,6 %	37 %	5 %	1 %

* Produits de cracking plus poussé, non gazeux.
Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange à la sortie du tube à catalyse.

Qualitativement, les catalyseurs peuvent être classés en deux groupes différents suivant les réactions qu'ils donnent :

- les catalyseurs qui donnent uniquement lieu à la formation de naphtalène, c'est à dire qui donnent uniquement une réaction de déméthylation. Ce sont l'alumine et l'oxyde de chrome sur alumine non traités par l'acide fluorhydrique.

- les catalyseurs donnant une méthylation conjuguée à la déméthylation ; cette réaction est caractéristique d'un cracking catalytique acide. Ce sont, d'une part, les silicoaluminates et, d'autre part, les catalyseurs du cas précédent lorsque traités par l'acide fluorhydrique.

Remarquons que les silicoaluminates donnent un faible pourcentage de produits de cracking plus poussé.

Quantitativement, on remarque l'imprégnation de l'alumine par l'oxyde de chrome augmente nettement l'activité du catalyseur dans tous les cas. Le traitement par l'acide fluorhydrique présente aussi un effet activant.

Nous avons ensuite étudié l'influence, sur l'activation du catalyseur, de la quantité d'acide fluorhydrique utilisé pour traiter l'oxyde de chrome-alumine. En fait, nous avons étudié expérimentalement l'activité des différents catalyseurs en fonction de la température, tous les autres paramètres restant constants.

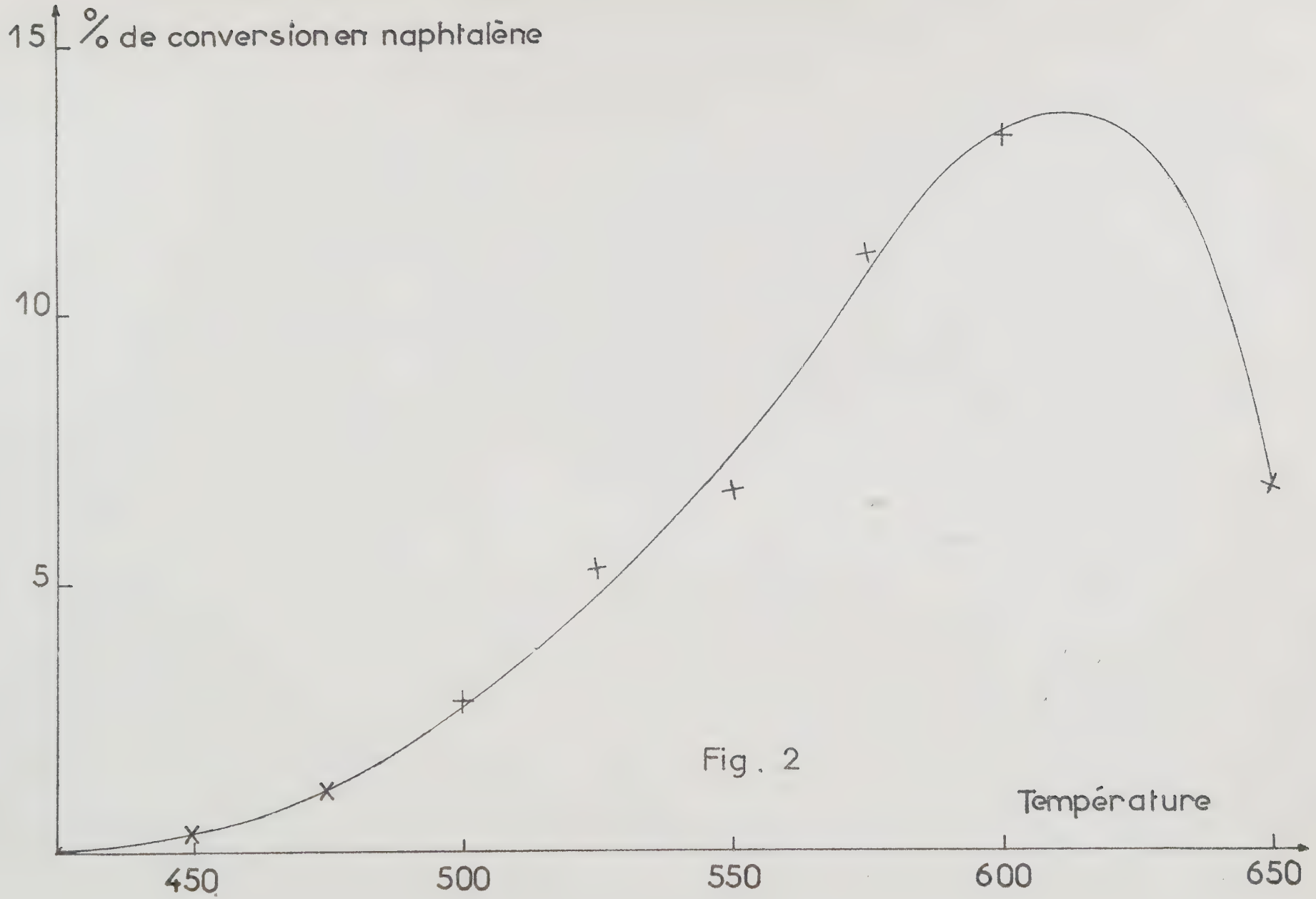

15
% de conversion en naphtalène
10
5
450
500
550
600
650
Température

Fig. 2

VIII. EFFETS DU TRAITEMENT DES CATALYSEURS OXYDE DE CHROME-ALUMINE PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE POUR LE CRACKING DU METHYL-1 NAPHTALENE

1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

11. Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité

Ce catalyseur composé d'alumine imprégnée par de l'oxyde de chrome est celui décrit précédemment.

Les résultats obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes, sont rassemblés dans le tableau suivant et représentés par la figure 2.

température (°C)	425	450	475	500
% de naphtalène formé	0	0,5	1,1	2,8
température (°C)	525	550	575	600
% de naphtalène formé	5,2	6,7	11,1	13,3
température (°C)	625	650		
% de naphtalène formé	13,3	6,7		

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange à la sortie du tube à catalyse.

A des températures relativement basses pour le cracking catalytique, ce catalyseur est sans action. Il ne commence à être actif que vers 500°C et la réaction ne donne que du naphtalène. Si on augmente la température de l'expérience, les réactions de destruction deviennent très importantes. Ainsi, à 575°C, la quantité de gaz et de

Figure 2 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine pour le cracking du méthyl-1 naphtalène.

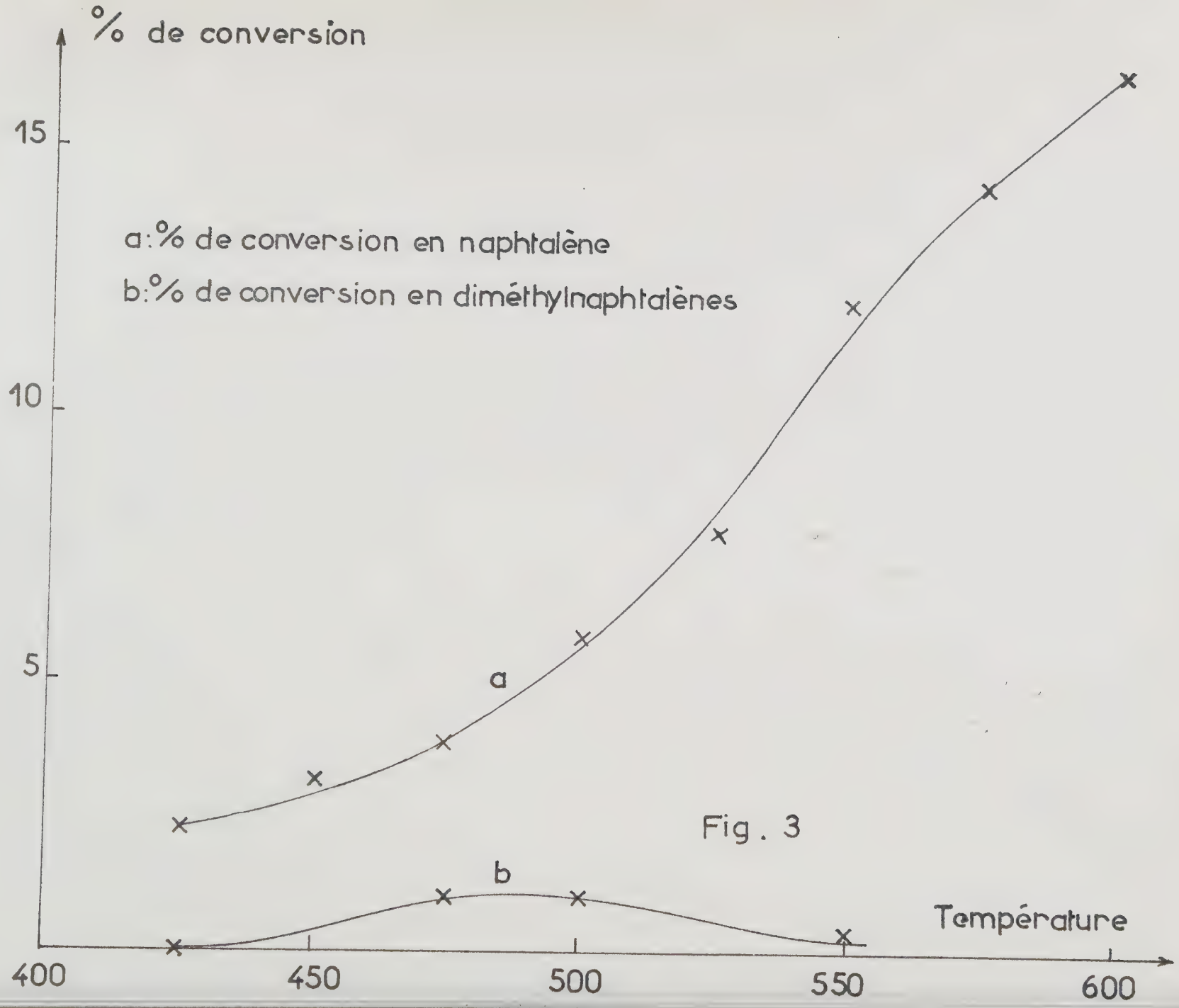

% de conversion
15
10
5
a:% de conversion en naphtalène
b:% de conversion en diméthylnaphtalènes
a
b
Température
400
450
500
550
600

Fig. 3

carbone formés représente environ 5 % de la masse du produit mis en expérience, à 600°C,10 % et finalement, le rendement de la réaction baisse à partir de 625°C par suite de l'importance grandissante des réactions de destruction.

12. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 2 % d'acide fluorhydrique

Les résultats obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène, à pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes, sont donnés dans le tableau suivant et représentés par la figure 3.

Température (°C)	a	b	c
425	2,3	0	2,3
450	3,2	<0,5	3,2
475	3,9	1	4,9
500	5,9	1	6,9
525	7,8	0,5	8,3
550	12,2	0,5	12,6
575	14,4	0	14,4
600	16,6	0	16,6

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale.

Les résultats sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

Nous appelons "pourcentage de conversion totale" le pourcentage de transformation du méthylnaphtalène en naphtalène et diméthylnaphtalènes. Les résultats de la colonne c sont donc la somme des résultats des colonnes a et b.

On constate que l'activation du catalyseur par 2 % d'acide fluorhydrique augmente nettement son activité, surtout aux basses températures, dans la réaction de déméthylation. Ainsi, à 425°C, on observe 2,3 % de rendement en naphtalène alors que le catalyseur non traité ne donnait lieu, dans les mêmes conditions, à aucune réaction.

Figure 3 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 2 % d'acide fluorhydrique pour le cracking du méthyl-1 naphtalène.

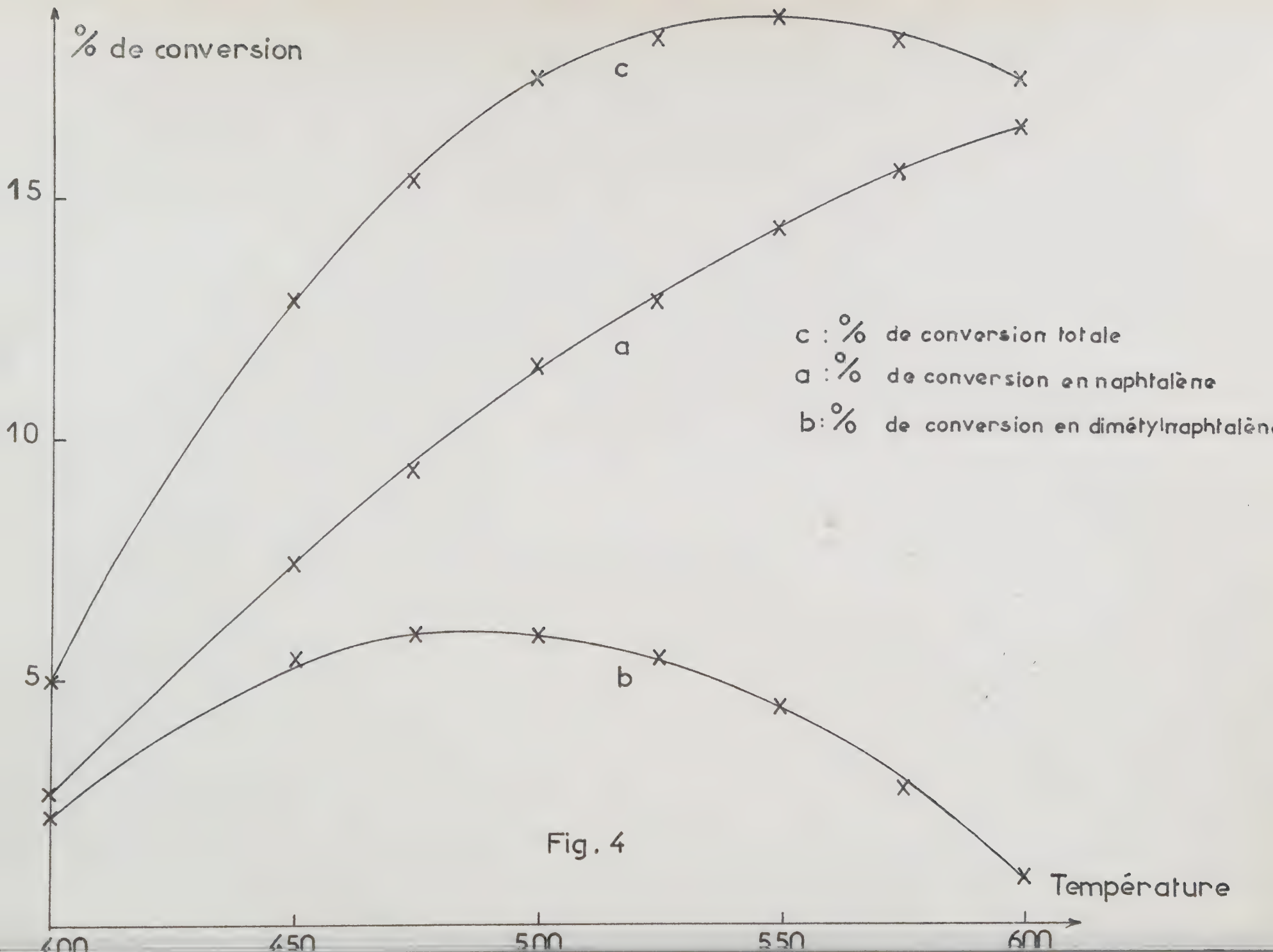

% de conversion
15
10
5
c
a
b
c : % de conversion totale
a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalène
Température
450
500
550
600

Fig. 4

Une faible méthylation conjuguée se manifeste, mais la quantité de diméthylnaphtalènes formée est trop peu importante pour étudier le rapport $\frac{\text{diméthylnaphtalènes formés}}{\text{naphtalène formé}}$

Les pertes par destruction sont un peu moins importantes que pour le catalyseur non traité.

13. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique

Les résultats obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique et pour un temps de contact de 7,5 secondes, sont groupés dans le tableau suivant et représentés par la figure 4.

Température (°C)	a	b	c	d
400	2,7	2,2	4,9	0,81
450	7,4	5,5	12,9	0,74
475	9,4	5,9	15,3	0,63
500	11,6	5,9	17,5	0,51
525	12,8	5,5	18,3	0,43
550	14,4	4,5	18,9	0,31
575	15,5	2,7	18,2	0,17
600	16,7	0,9	17,6	0,05

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

On constate que ce catalyseur présente une activité globale nettement supérieure à celle du catalyseur traité par 2 % d'acide fluorhydrique. Pour la réaction de déméthylation, cette activation se manifeste surtout vers les températures les plus basses. La réaction de méthylation conjuguée devient assez importante. La quantité de diméthylnaphtalènes formée passe par un maximum entre 475 et 500°C. Le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène qui est assez

Figure 4 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique pour le cracking du méthyl-1 naphtalène.

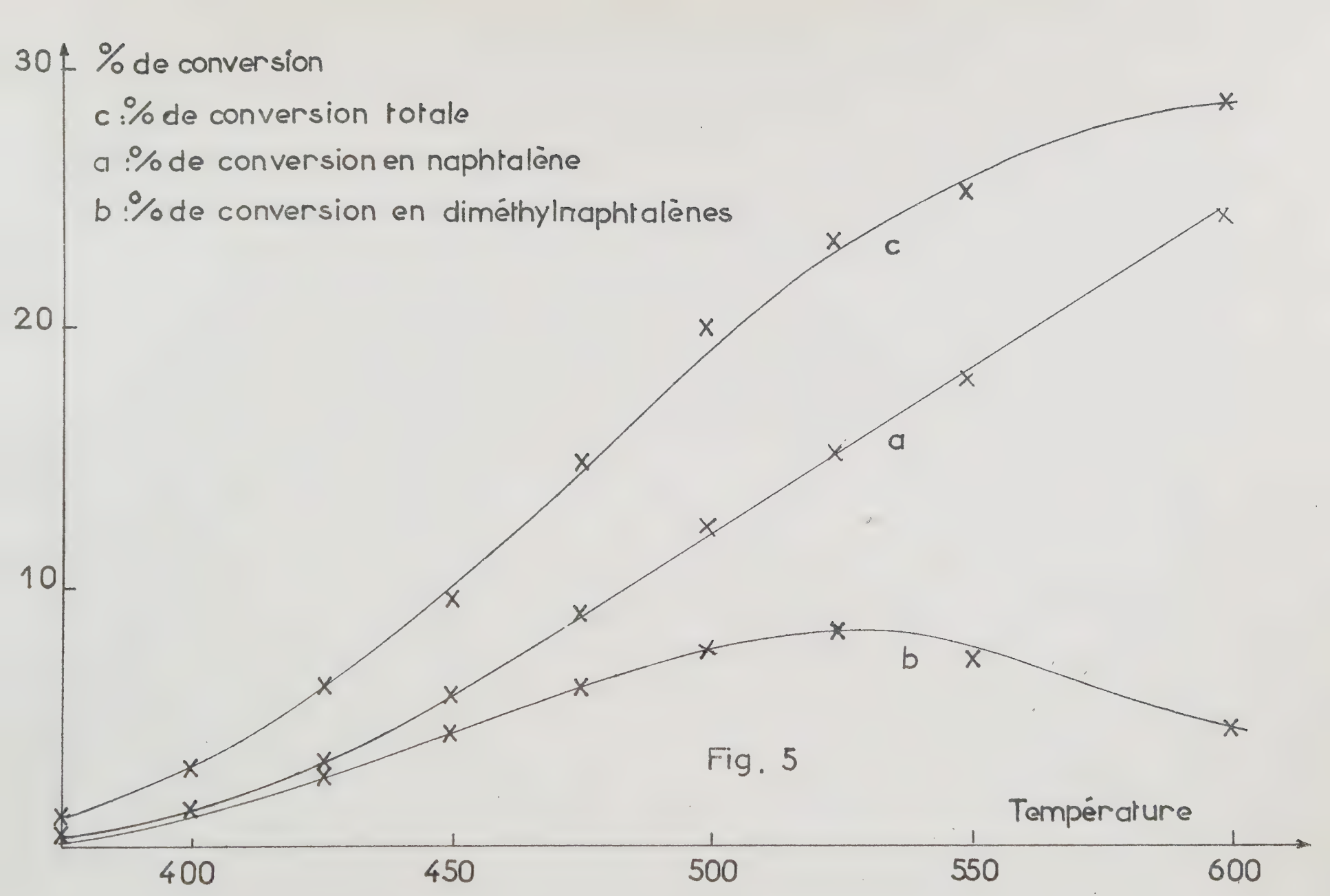

30
20
10
% de conversion
c : % de conversion totale
a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c
a
b
Température
400
450
500
550
600

Fig. 5

proche de sa valeur maximale (l'unité) à 400°C décroît régulièrement quand la température augmente (voir figure 6). La conversion totale diminue légèrement à partir de 550°C.

14. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhydrique

Le tableau ci-dessous groupe les résultats obtenus à partir de méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique, avec un temps de contact de 7,5 secondes. La figure 5 traduit ces résultats.

Température (°C)	a	b	c	d
375	0,55	0,45	1,1	0,82
400	1,6	1,3	2,9	0,81
425	3,6	2,9	6,5	0,81
450	5,6	4,1	9,7	0,73
475	8,9	5,9	14,8	0,66
500	12,2	7,7	19,9	0,63
525	15	8,2	23,2	0,55
550	17,8	7,3	25,1	0,41
600	24,4	4,5	28,9	0,18

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

Ce catalyseur, comparé à celui traité par 4 % d'acide fluorhydrique, a une action globale inférieure pour les températures les plus basses et nettement supérieure pour les températures les plus hautes. A une même température, la conversion en diméthylnaphtalènes est ici plus importante. Les pertes par réaction de destruction sont très faibles et ne deviennent appréciables qu'à partir de 600°C (5 % environ). La formation de diméthylnaphtalènes passe par un maximum vers 525°C et le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène est toujours plus grand que précédemment ; il décroît régulièrement avec la température. La conversion totale croît avec la température. La légère diminution de l'activité du cataly-

Figure 5 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhydrique pour le cracking du méthyl-1 naphtalène.

Figure 5 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhy-

avec la température. La légère diminution de l'activité du catalyseur

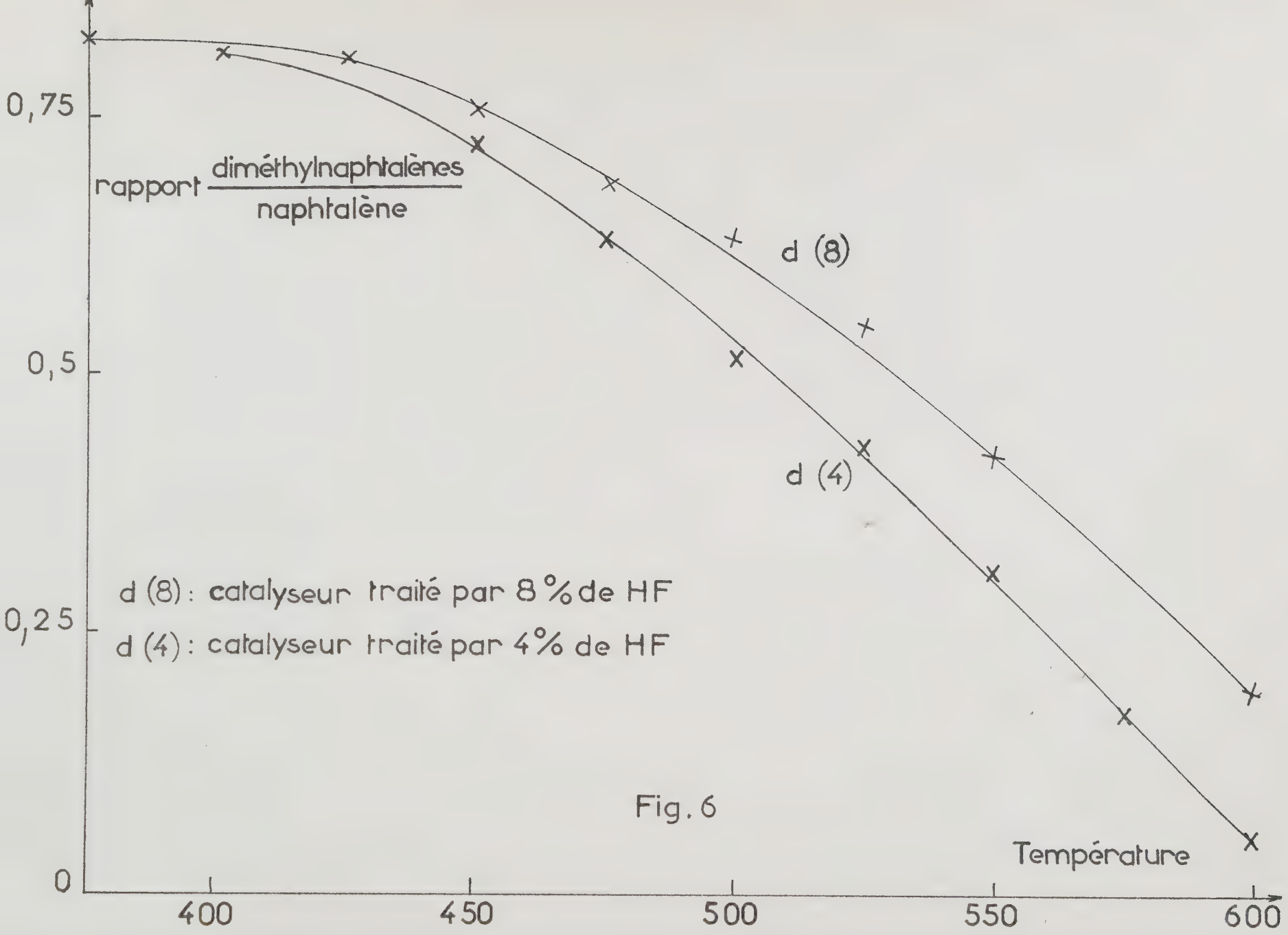

0,75
0,5
0,25
0
rapport diméthylnaphtalènes / naphtalène
d (8)
d (4)
d (8) : catalyseur traité par 8 % de HF
d (4) : catalyseur traité par 4 % de HF
400
450
500
550
600
Température

Fig. 6

seur aux températures relativement basses doit être due à la diminution constatée de la surface totale spécifique du catalyseur par suite du traitement à l'acide fluorhydrique (voir § catalyseurs).

La figure 6 représente la variation du rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène avec la température. La valeur trouvée décroît de la même façon pour les catalyseurs traités par 4 % et 8 % d'acide fluorhydrique, mais elle est toujours supérieure dans le deuxième cas.

15. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 12 % d'acide fluorhydrique.

Ce catalyseur est très actif mais son activité décroît rapidement et les résultats obtenus ne sont constants que pour un catalyseur neuf au début de son utilisation ; aussi nous n'avons pas fait une étude systématique de l'influence de la température sur les résultats de la réaction.

On peut penser que, de façon générale, le traitement par l'acide fluorhydrique diminue le diamètre moyen des pores et que, dans le cas présent, les pores se trouvent rapidement obstrués par les dépôts de carbone dus aux réactions secondaires de destruction.

Les résultats obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes, sont comparés dans le tableau suivant à ceux obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales, avec le catalyseur traité par 8 % d'acide fluorhydrique.

	Catalyseur traité par 8 % de HF		Catalyseur traité par 12 % de HF	
Température (°C)	500	600	500	600
a	12,2	24,4	13,3	26,6
b	7,7	4,5	8,2	4,8
c	19,9	28,9	21,5	31,4
d	0,63	0,18	0,62	0,18

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Figure 6 : Influence de la température sur le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène dans le cracking du méthyl-1 naphtalène, par passage sur les catalyseurs oxyde de chrome-alumine traités par 4 % et 8 % d'acide fluorhydrique.

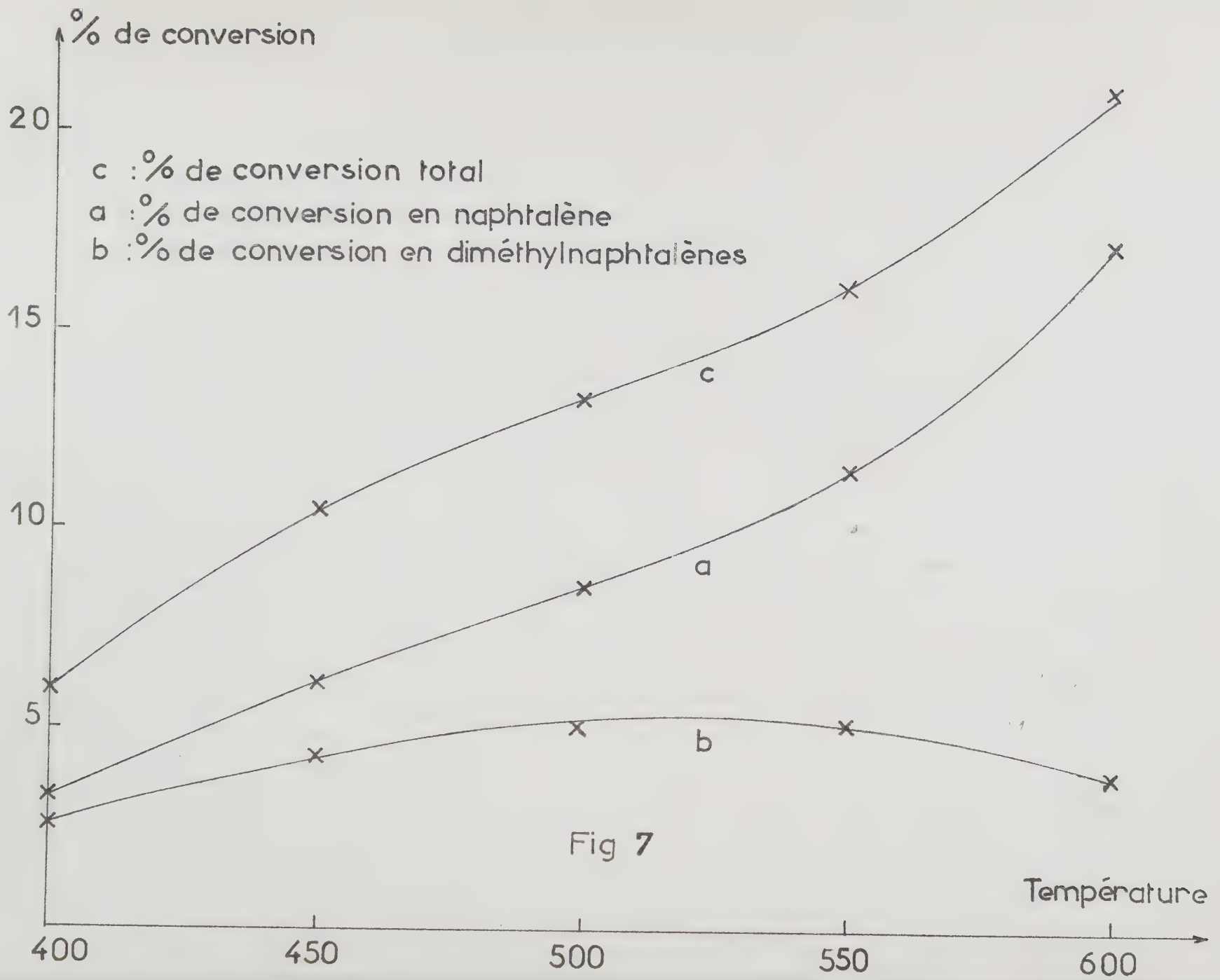

% de conversion
20
15
10
5
c : % de conversion total
a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c
a
b
Température
400
450
500
550
600

Fig 7

Ces résultats montrent que les rendements obtenus avec le catalyseur traité par 12 % d'acide fluorhydrique sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec le catalyseur traité par 8 % d'acide fluorhydrique, mais que le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène est sensiblement le même dans les deux cas, à une même température.

16. Catalyseur silicoaluminate

Nous avons fait, à titre comparatif, les mêmes expériences que ci-dessus avec un catalyseur silicoaluminate contenant 10 % d'alumine. Les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés par un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par l'acide fluorhydrique. Il faut cependant remarquer que le pourcentage de diméthylnaphtalènes obtenu reste sensiblement constant dans un large domaine de température avec le catalyseur silicoaluminate.

Les résultats consignés dans le tableau suivant sont relatifs à la conversion du méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique, avec un temps de contact de 7,5 secondes. La figure 7 traduit graphiquement ces résultats.

Température (°C)	a	b	c	d
400	3,3	2,7	6	0,82
450	6,1	4,5	10,6	0,74
500	8,3	4,8	13,1	0,58
550	11,1	5,2	16,3	0,47
600	17,3	4	21,3	0,23

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

Ainsi, ces résultats comparatifs montrent que les catalyseurs oxyde de chrome-alumine traités par l'acide fluorhydrique se comportent bien comme des catalyseurs acides, et ceci d'autant plus nettement que la quantité d'acide fluorhydrique utilisée pour les traiter est plus grande.

Figure 7 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur silicoaluminate pour le cracking du méthyl-1 naphtalène.

17. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par un autre acide que l'acide fluorhydrique

Il est à priori intéressant de voir si l'accroissement d'activité d'un catalyseur de départ oxyde de chrome-alumine peut être obtenu par un traitement analogue au moyen d'un autre acide.

Dans ce but nous avons préparé, à partir du même catalyseur de départ oxyde de chrome-alumine, des catalyseurs traités, dans les mêmes conditions opératoires que pour l'acide fluorhydrique, par de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, les masses utilisées de ces acides étant calculées en tenant compte du rapport de leurs masses molaires à celle de l'acide fluorhydrique.

Les résultats obtenus montrent qu' aucun de ces deux acides n'augmente de façon appréciable l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine, tout au moins pour la réaction étudiée présentement.

18. Interprétation des résultats

Nos travaux sont à rapprocher de ceux de GUERRIER (25) qui a étudié l'influence du traitement d'un catalyseur silicoaluminate par l'acide fluorhydrique pour les réactions de méthylation et de déméthylation conjuguées du toluène.

Des résultats donnés dans diverses conditions opératoires montrent que, dans ce cas, la conversion totale n'est pas modifiée, mais que l'acide fluorhydrique augmente la réaction de méthylation dans de grandes proportions. A titre d'exemple, dans un réacteur en lit fluidisé, à 460°C, la pression partielle du toluène étant de 0,33 Kg/cm^2 et le temps de contact de 25 secondes, cet auteur obtient les résultats suivants :

Catalyseur silicoaluminate	a	b	c	d
non traité	13,6	6,1	19,7	0,45
traité par 4 % de HF	10,6	9,4	20	0,89

a : % de conversion en benzène
b : % de conversion en xylène
c : % de conversion totale
d : rapport xylène/benzène .

Admettant que le traitement a affecté la force des centres acides et non leur nombre, il donne l'interprétation suivante de ces résultats :

"Les forces de liaison entre molécule adsorbée et centre actif du catalyseur sont plus fortes que dans le cas d'un silicoaluminate non traité, ce qui entraîne un temps de chimisorption plus long, condition favorable à l'alcoylation du toluène en xylène ; d'où pour le rapport du nombre de moles de xylène au nombre de moles de benzène formées une valeur voisine de l'unité. De plus, si l'on suppose constante la surface recouverte d'hydrocarbure, le nombre de molécules qui viennent s'adsorber par unité de temps doit décroître et par suite le pourcentage de benzène formé."

Avec un catalyseur silicoaluminate du même type que celui utilisé par GUERRIER, nous obtenons des résultats analogues pour le méthyl-1 naphtalène, quoique moins marqués. Ainsi, à 515°C, sous la pression atmosphérique et avec un temps de contact de 30 secondes, nous obtenons les résultats suivants :

Catalyseur silicoaluminate	a	b	c	d
non traité	13,3	6	19,3	0,45
traité par 4 % de HF	11,6	7	18,6	0,60

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène .

Le catalyseur oxyde de chrome-alumine ne se comporte pas de la même façon. En effet, comme nous l'avons vu, le pourcentage de conversion totale augmente de façon continue quand on fait croître la quantité d'acide fluorhydrique, toutes les conditions opératoires restant identiques par ailleurs.

Si on admet que la surface de catalyseur couverte d'hydrocarbure est constante et que le nombre de centres acides est le même quelle que soit la quantité d'acide fluorhydrique utilisée lors de l'activation, on peut interpréter les résultats de la façon suivante :

la différence existant entre ces deux types de catalyseurs réside dans le fait que les catalyseurs oxyde de chrome-alumine possèdent un grand nombre de sites acides de force très faible alors que les silicoaluminates possèdent un grand nombre de sites acides de grande force. On peut penser qu'un centre acide n'est actif pour la réaction de déméthylation que s'il possède une certaine force d'acidité. On peut appeler cette limite inférieure d'acidité "seuil d'acidité de la réaction de déméthylation" A_d. De même il existerait une limite inférieure d'acidité pour la réaction de méthylation : "seuil d'acidité de la réaction de méthylation conjuguée" A_m. On aurait :

$$A_d < A_m$$

Tous les centres acides du catalyseur silice-alumine doivent posséder une force d'acidité supérieure à A_m car le traitement de ces catalyseurs par l'acide fluorhydrique n'augmente pas le pourcentage de conversion totale ; il ne fait qu'augmenter la force d'acidité de sites déja aptes aux réactions de déméthylation et de méthylation, ce qui fait croître le temps de chimiscrption, favorisant ainsi la méthylation.

Dans un catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité par l'acide fluorhydrique, seuls certains sites possèdent une force d'aci-

dité supérieure ou égale au seuil A_d et aucun ne possède une force d'acidité supérieure ou égale au seuil A_m (on n'observe aucune réaction de méthylation conjuguée). Le traitement par l'acide fluorhydrique augmente l'acidité des centres acides, ainsi de nouveaux centres atteignent ou dépassent le seuil A_d, d'où un accroissement du pourcentage de conversion totale ; et des centres atteignent ou dépassent le seuil A_m d'où apparition de la réaction de méthylation conjuguée.

Le tableau suivant présente comparativement, à différentes températures, l'augmentation de l'activité des catalyseurs oxyde de chrome-alumine, dans le cracking du méthyl-1 naphtalène, en fonction de la quantité d'acide fluorhydrique utilisé pour leur traitement (pression atmosphérique, temps de contact de 7,5 s).

Température (°C)	% de HF utilisé / % de conversion	0	2	4	8	12
450	a	0,5	3,2	7,4	5,6	-
	b	0	<0,5	5,5	4,1	-
	c	0,5	3,2	12,9	9,7	-
500	a	2,8	5,9	11,6	12,2	13,3
	b	0	1	5,9	7,7	8,2
	c	2,8	6,9	17,5	19,9	21,5
550	a	6,7	12,2	14,4	17,8	-
	b	0	0,5	4,5	7,3	-
	c	6,7	12,6	18,9	25,1	-
600	a	13,3	16,6	16,7	24,4	26,6
	b	0	0	0,9	4,5	4,8
	c	13,3	16,6	17,6	28,9	31,4

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale.

L'examen du tableau montre que l'accroissement d'activité du catalyseur par traitement par l'acide fluorhydrique se manifeste

- dans toute la gamme de température 450 à 600°C dans le cas du traitement par 2 % d'acide,

- plus nettement vers 450-500°C dans le cas du traitement par 4 % d'acide,

- essentiellement vers 550-600°C dans le cas du traitement par 8 % d'acide.

On a signalé plus haut que la force d'acidité d'un centre acide décroît quand la température s'élève, par suite, la force d'acidité d'un centre doit être nettement supérieure à A_d à 400°C pour être encore au moins égale à cette valeur vers 600°C.

Ceci n'exclut pas que, pour les catalyseurs traités par 4 ou 8 % d'acide fluorhydrique, il ne se produise déjà sur les centres acides ayant une force d'acidité supérieure ou égale à A_m un phénomène semblable à celui constaté pour les silicoaluminates, favorisant la méthylation sans modifier la conversion totale. Ce phénomène serait au moins partiellement responsable de la plus grande valeur observée pour le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène dans le cas du catalyseur traité par 8 % d'acide fluorhydrique comparé au cas du catalyseur traité par 4 % d'acide, et sans doute totalement dans le domaine de température 400-500°C, domaine où ces deux catalyseurs donnent un pourcentage de conversion totale sensiblement équivalent.

Signalons les travaux de BARTH et BALLON (26) qui, faisant des mesures de nombre d'acidité (masse d'ammoniac chimisorbé par unité de masse de catalyseur) sur des silicoaluminates et sur de l'alumine, trouvent des résultats du même ordre de grandeur bien que seuls les centres acides des silicoaluminates donnent un test positif aux indicateurs colorés.

On a proposé d'expliquer l'accroissement d'activité catalytique de l'alumine traitée par l'acide fluorhydrique par la création de charges négatives localisées associées à des protons. Les vacances cationiques responsables de ces charges négatives seraient dues au remplacement de O^{--} par F^-. Cette explication est en contradiction avec les résultats des travaux de WEBB qui montrent que le traitement par l'acide fluorhydrique accroît la force des centres acides et ne modifie pas leur nombre.

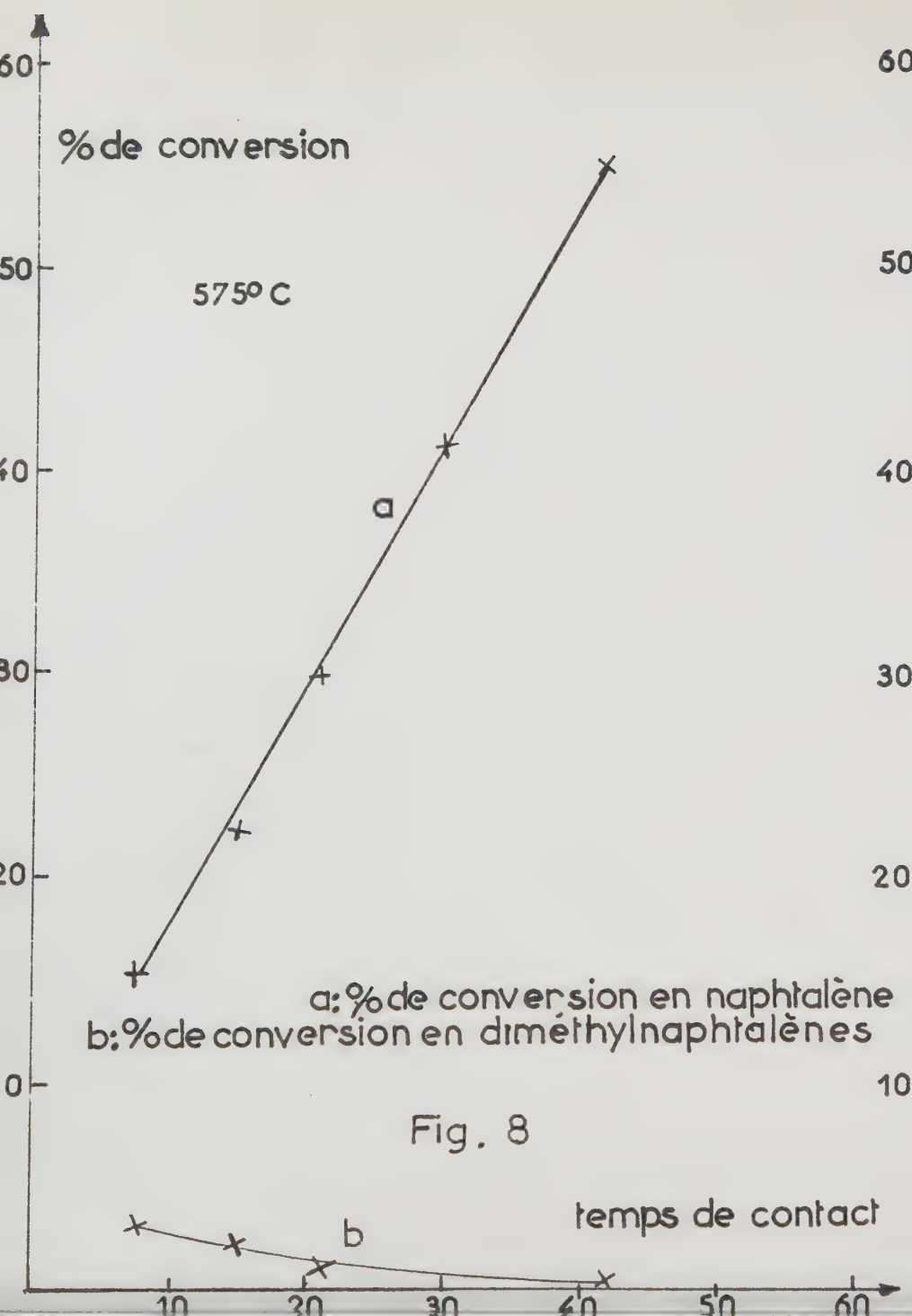

60
50
40
30
20
0
% de conversion
575° C
a
a: % de conversion en naphtalène
b: % de conversion en diméthylnaphtalènes
b
temps de contact
10
30
40
50
60

Fig. 8

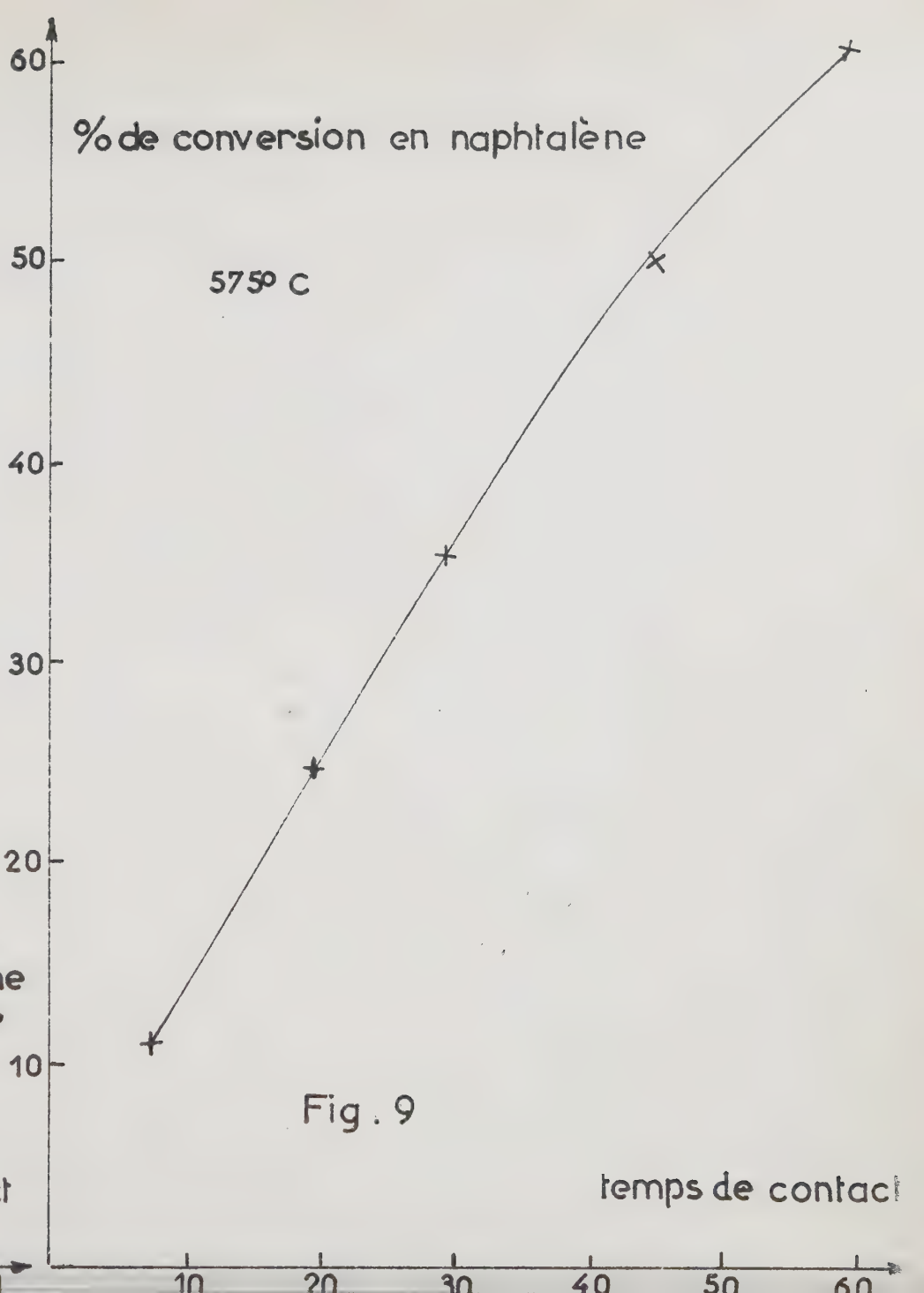

60
50
40
30
20
10
% de conversion en naphtalène
575° C
temps de contact
10
20
30
40
50
60

Fig. 9

2. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Un deuxième paramètre important dans l'étude de l'activité d'un catalyseur est le temps de contact entre le produit introduit et le catalyseur. On peut le définir comme l'inverse de la vitesse spatiale v

$$v = \frac{F}{V}$$

où F représente le volume de fluide introduit par unité de temps, à la température et à la pression de l'expérience, et V le volume du catalyseur.

Le temps de contact $\Delta t = \frac{V}{F}$ a donc bien les dimensions d'un temps. On peut remarquer que pour un temps de contact donné la masse de fluide introduit est inversement proportionnelle à la température et directement proportionnelle à la pression, en supposant que le fluide se comporte comme un gaz parfait.

Nous avons étudié l'influence du temps de contact sur les rendements des réactions de méthylation et de déméthylation du méthyl-1 naphtalène dans les cas suivants :

- Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité par l'acide fluorhydrique ; étude faite à la température de 575°C afin de préciser les conditions de rendement maximal du catalyseur ;

- Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique ; étude faite aux températures de 400°C, 500°C et 575°C afin de voir l'évolution du rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène en fonction du temps de contact et de la température.

21. Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité

Les expériences menées à 575°C sur le méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique, ont donné les résultats rassemblés sur le tableau suivant et représentés par la figure 9.

Δt (s)	7,5	20	30	45	60
% de naphtalène formé	11,1	24,4	35,5	49,9	61

Les pourcentages sont donnés en moles. Ces résultats sont pris sur le mélange à la sortie du tube à catalyse, par suite ils ne tiennent pas compte des pertes dues aux réactions secondaires de destruction. Ces pertes sont de l'ordre de 10 % pour un temps de contact de 30 secondes, de l'ordre de 20 % pour un temps de contact

Figures 8 et 9 : Influence du temps de contact sur le cracking du méthyl-1 naphtalène par passage à 575°C sur un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique (fig.8) et non traité (fig.9). Pression atmosphérique.

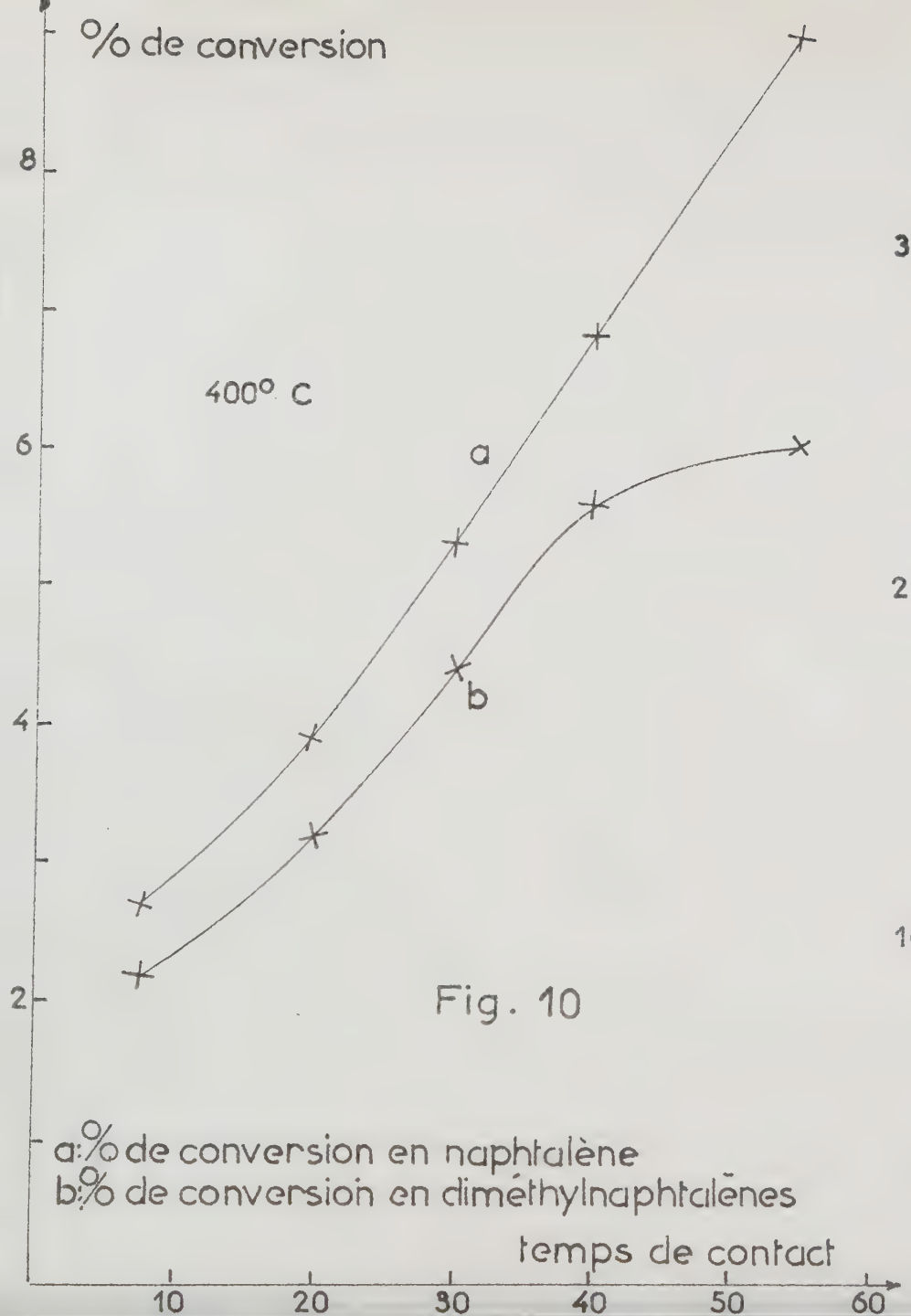

% de conversion
8
6
4
2
400° C
a
b
a: % de conversion en naphtalène
b: % de conversion en diméthylnaphtalènes
temps de contact
10
20
30
40
50
60

Fig. 10

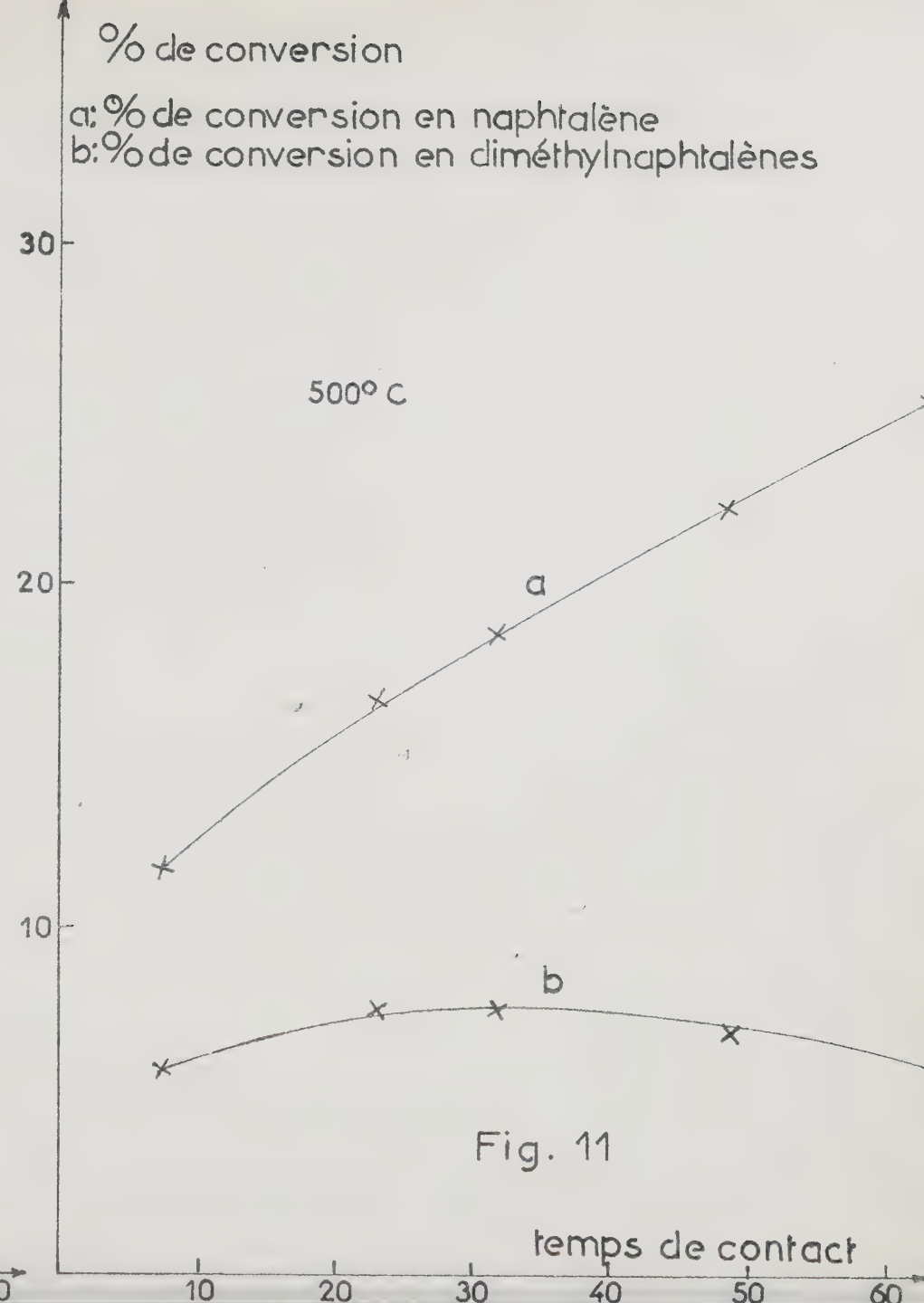

% de conversion
a: % de conversion en naphtalène
b: % de conversion en diméthylnaphtalènes
30
20
10
500° C
a
b
temps de contact
10
20
30
40
50
60

Fig. 11

de 60 secondes. La détermination exacte de ces pertes ne peut se faire que par un bilan établi sur une durée de plusieurs heures, nécessitant par suite des quantités importantes de produits. Les performances pratiques du catalyseur se trouvent très limitées par ces pertes.

22. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique

221. Expériences faites à 400°C

Les résultats obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique à la température de 400°C, sont rassemblés dans le tableau suivant, et représentés par la figure 10.

Δt (s)	7,5	20	30	40	55
a	2,7	3,9	5,3	6,7	9
b	2,2	3,2	4,4	5,6	6
d	0,81	0,82	0,83	0,84	0,67

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

La production de naphtalène et de diméthylnaphtalènes augmente avec le temps de contact, le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène passe par un maximum pour un temps de contact d'environ 40 secondes (figure 12).

Avec ce catalyseur les pertes par réaction de destruction sont négligeables à la température de 400°C.

Figures 10 et 11 : Influence du temps de contact sur le cracking du méthyl-1 naphtalène par passage sur un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique, à 400°C (fig. 10) et à 500°C (fig.11). Pression atmosphérique.

222. Expériences faites à 500°C

Le tableau ci-dessous groupe les résultats obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène, sous pression atmosphérique et à la température de 500°C, avec un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique. La figure 11 traduit graphiquement ces résultats.

Δt (s)	7,5	23	32	49	64
a	11,6	16,6	18,5	22,6	25,5
b	5,9	7,5	7,5	6,9	5,9
d	0,51	0,45	0,40	0,30	0,23

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

La production de diméthylnaphtalènes, au lieu de croître constamment comme précédemment, passe par un maximum très aplati pour un temps de contact compris entre 20 et 40 secondes. La valeur du rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène décroît de façon quasi linéaire dans le domaine de variation du temps de contact de 10 à 60 secondes (fig.12).

223. Expériences effectuées à 575°C

Les résultats obtenus avec le méthyl-1 naphtalène sur le catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique, sous la pression atmosphérique et à la température de 575°C, sont portés sur le tableau suivant ; ils sont repris graphiquement par la figure 8.

Δt (s)	7,5	15	21	30	42
a	15,5	22,2	29,6	41	55
b	2,7	2	0,9	0,7	0,4
d	0,17	0,09	0,03	0,02	0,01

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

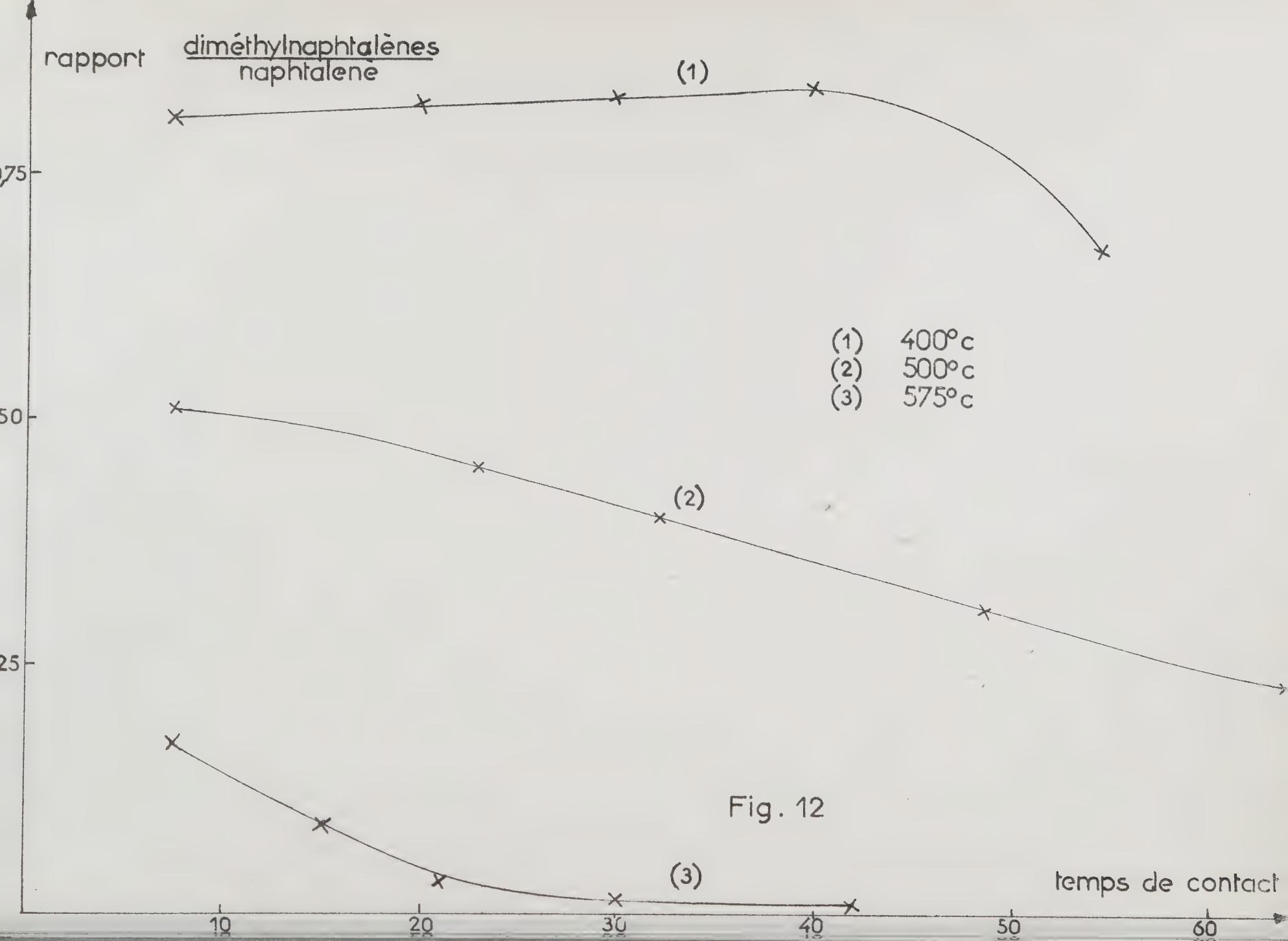

rapport
diméthylnaphtalènes
naphtalène
(1)
(2)
(3)
(1) 400°c
(2) 500°c
(3) 575°c
,75
50
25
10
20
30
40
50
60
temps de contact

Fig. 12

Le pourcentage de diméthylnaphtalènes et, par suite, le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène tendent vers 0 (fig. 12). A la température de 575°C le catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique et le même catalyseur non traité donnent des pourcentages de conversion en naphtalène du même ordre de grandeur (plus élevés pour le premier) qui varient en fonction du temps de contact quasi linéairement de façon comparable. Mais les pertes par destruction sont environ moitié seulement dans le cas du catalyseur traité.

23. Interprétation des résultats

L'augmentation du temps de contact doit favoriser la formation de diméthylnaphtalènes, car la probabilité de réaction des ions CH_3^+ sur une deuxième molécule de méthylnaphtalène augmente en même temps que le temps de contact.

Cependant, quand le temps de contact devient grand, la réaction de déméthylation des diméthylnaphtalènes formés devient importante, et ceci pour des temps de contact d'autant moins grands que la température est plus élevée. C'est pour cette raison que la quantité de diméthylnaphtalènes formée croît constamment à 400°C, passe par un maximum peu marqué à 500°C et décroît en tendant vers 0 à 575°C lorsque le temps de contact augmente.

De plus, à 500°C, et surtout à 575°C, la probabilité de décomposition des ions CH_3^+ formés devient grande, d'où une durée de vie moyenne faible, ce qui défavorise la formation de diméthylnaphtalènes.

La figure 12 représente la variation du rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène en fonction du temps de contact pour les trois températures étudiées, à la pression atmosphérique, sur un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique. Il est intéressant de noter la position relative de ces trois courbes, ce qui permet de choisir les conditions opératoires optimales pour une transformation donnée.

3. INFLUENCE DE LA PRESSION

Nous avons opéré à différentes pressions en conservant constants le temps de contact et la température. Les réactions de déméthylation, correspondant à une augmentation de volume (par augmentation du nombre de moles), doivent être défavorisées par une augmentation de pression alors que les réactions de méthylation doivent être favorisées car elles correspondent à une diminution de volume. Les quantités de naphtalène et de diméthylnaphtalènes formées

---

Figure 12 : Influence du temps de contact sur la valeur du rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène obtenue par passage du méthyl-1 naphtalène sur un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique, à 400, 500 et 575°C. Pression atmosphérique.

devraient donc tendre les unes vers les autres et, de ce fait, le rapport de ces deux quantités devait tendre vers l'unité lorsque l'on augmente la pression de la réaction.

Il faut remarquer que, pour un même temps de contact, la quantité d'hydrocarbure qui passe par unité de temps sur le catalyseur augmente avec la pression. De ce fait, lorsque deux opérations effectuées à des pressions différentes donnent des rendements égaux, l'opération effectuée sous la pression la plus élevée est pratiquement la plus intéressante, la quantité de produit traité par unité de temps étant plus importante.

Dans le cas d'un catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité la production de naphtalène ne décroît que très lentement avec la pression.

Le cas des catalyseurs traités par l'acide fluorhydrique est plus intéressant à considérer puisque ces catalyseurs donnent la réaction de méthylation. Par exemple, à 500°C, avec un temps de contact de 35 secondes, sur un catalyseur traité par 4 % d'acide fluorhydrique, on obtient, à partir du méthyl-1 naphtalène, les résultats suivants :

Pression (Kg/cm^2)	1	2	3	4
a	19,2	18,8	17,4	14,5
b	7,3	7,5	7,5	7,5
d	0,38	0,40	0,43	0,52

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
d : rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

La quantité de naphtalène formée décroît quand la température augmente, ce qui est conforme aux prévisions ci-dessus ; au contraire on remarquera que la quantité de diméthylnaphtalènes formée reste constante, en contradiction avec les prévisions ci-dessus. Il en résulte que le rapport diméthylnaphtalènes/naphtalène ne croît que lentement avec la pression.

On peut penser que lorsque l'on augmente la pression l'accroissement prévu de la production de diméthylnaphtalènes est entravé par la décomposition des ions CH_3^+ : lorsqu'on augmente la pression, le nombre des chocs par unité de temps est augmenté et par suite la durée de vie moyenne des ions CH_3^+ diminuée.

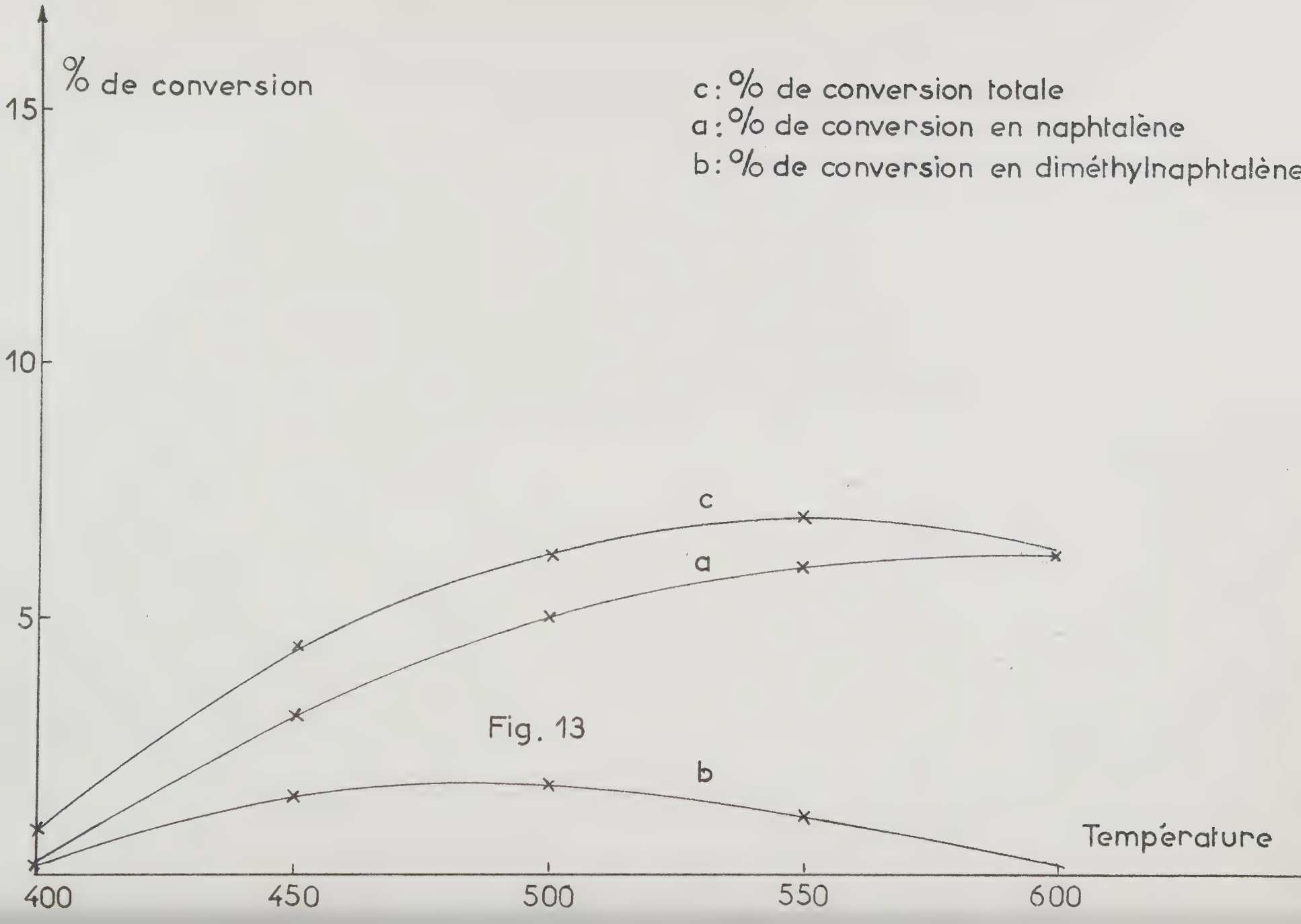

% de conversion
c : % de conversion totale
a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalène
15
10
5
c
a
b
Température
400
450
500
550
600

Fig. 13

IX. CRACKING DU METHYL-2 NAPHTALENE

Les expériences ci-dessous n'ont été reprises que très partiellement sur le méthyl-2 naphtalène. L'allure générale des résultats est la même que dans le cas du méthyl-1 naphtalène mais, en règle générale, dans les mêmes conditions opératoires, les pourcentages de conversion sont toujours inférieurs à ceux obtenus à partir du méthyl-1 naphtalène. Par exemple, avec un catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique, à la pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes, on a obtenu à différentes températures les résultats consignés dans le tableau suivant :

Température (°C)	a	b	c	d
400	$<0,5$	$<0,5$	<1	-
450	3	1,5	4,5	0,50
500	5	1,7	6,7	0,34
550	6	1	7	0,17
600	6,2	0	6,2	0

a : % de conversion en naphtalène
b : % de conversion en diméthylnaphtalènes
c : % de conversion totale
d : rapport diméthylnaphtalènes/ naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

Les résultats sont repris graphiquement sur la figure 13 que l'on comparera à la figure 4 faite à la même échelle.

Des résultats relatifs comparables ont été obtenus dans le cas du cracking hydrogénant du méthyl-1 et du méthyl-2 naphtalènes (5, 27, 28).

Figure 13 : Influence de la température sur l'activité du catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique pour le cracking du méthyl-2 naphtalène.

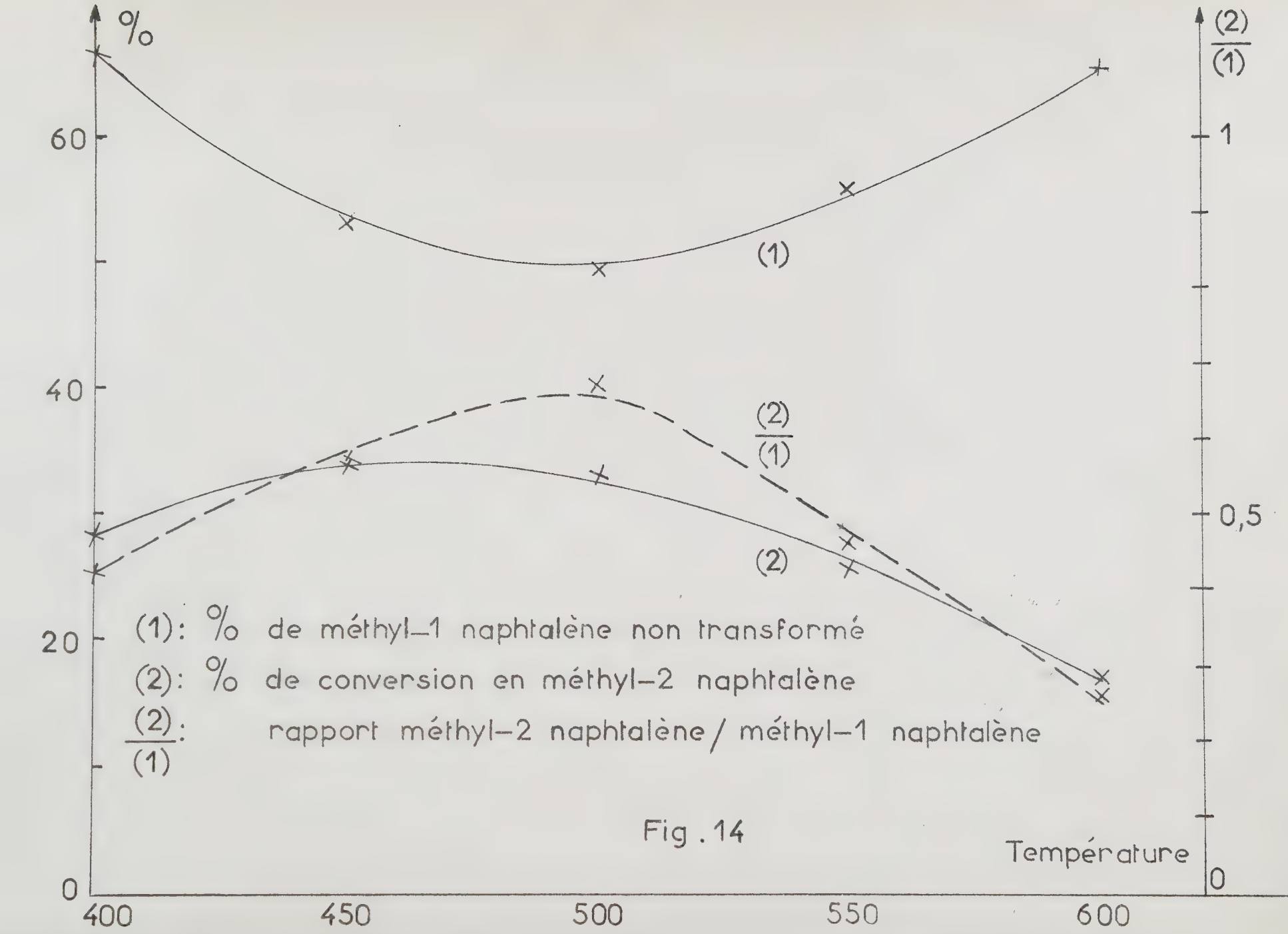

%
60
40
20
0
(1)
(2)
(2)/(1)
(2)/(1)
1
0,5
0
400
450
500
550
600
Température
(1): % de méthyl–1 naphtalène non transformé
(2): % de conversion en méthyl–2 naphtalène
(2)/(1): rapport méthyl–2 naphtalène / méthyl–1 naphtalène

Fig . 14

X ISOMERISATION METHYL-1 NAPHTALENE, METHYL-2 NAPHTALENE

Dans tout ce qui précède nous n'avons pas mentionné l'isomérisation éventuelle du méthyl-1 en méthyl-2 naphtalène ou l'isomérisation inverse. En fait, dans les expériences ci-dessus, nous avons déterminé la composition du mélange de monométhylnaphtalènes par la méthode décrite en IV.2.

1. ISOMERISATION DU METHYL-1 NAPHTALENE

11. Catalyseur oxyde de chrome-alumine non traité

Quelles que soient les conditions opératoires, nous n'avons jamais constaté d'isomérisation du méthyl-1 en méthyl-2 naphtalène en présence de ce catalyseur. En particulier, nous avons augmenté le temps de contact dans les expériences faites à 450°C et à 500°C sans pour cela mettre en évidence la formation de méthyl-2 naphtalène.

12. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique

Les expériences effectuées avec ce catalyseur, à partir de méthyl-1 naphtalène à la pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes, ont donné les résultats suivants :

Température (°C)	400	450	500	550	600
(1)	66,5	53	49,5	56	65,5
(2)	28,5	34	33	25,5	17
$\frac{(2)}{(1)}$	0,42	0,57	0,67	0,46	0,26

(1) : % de méthyl-1 naphtalène non transformé
(2) : % de conversion en méthyl-2 naphtalène
$\frac{(2)}{(1)}$: rapport méthyl-2 naphtalène/méthyl-1 naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

La figure 14 traduit graphiquement ces résultats. On notera que sur ce catalyseur l'isomérisation est importante mais qu'elle passe par un maximum vers 500°C et décroît ensuite rapidement.

Figure 14 : Influence de la température sur l'isomérisation du méthyl-1 naphtalène en méthyl-2 naphtalène sur catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique. Pression atmosphérique, temps de contact : 7,5 secondes.

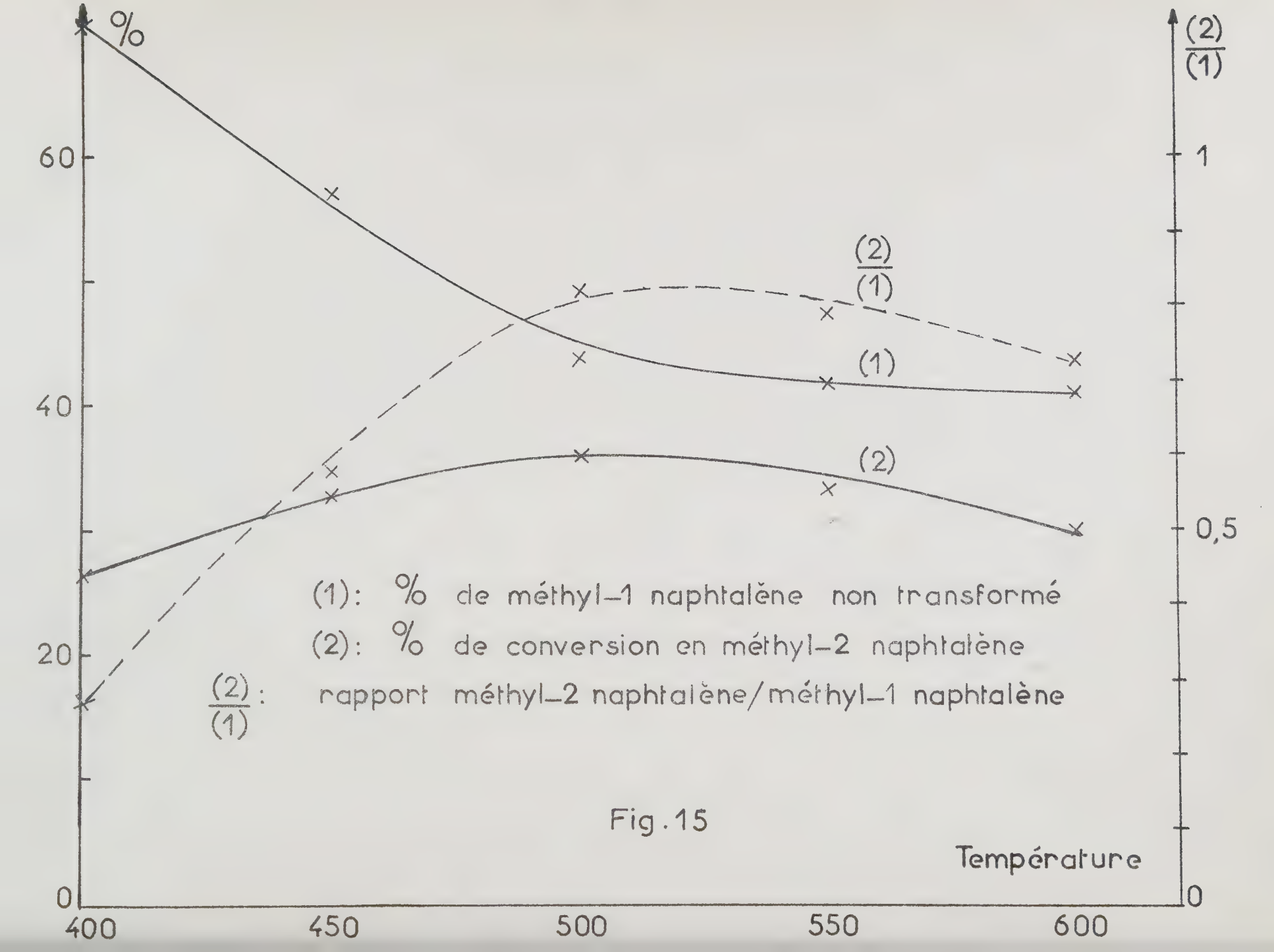

%
(2)/(1)
60
40
20
0
1
0,5
0
(2)/(1)
(1)
(2)
(1): % de méthyl-1 naphtalène non transformé
(2): % de conversion en méthyl-2 naphtalène
(2)/(1): rapport méthyl-2 naphtalène/méthyl-1 naphtalène
Température
400
450
500
550
600

Fig. 15

13. Catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhydrique

Les résultats des expériences effectuées avec ce catalyseur, à partir de méthyl-1 naphtalène, à la pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes, sont les suivants :

Température (°C)	400	450	500	550	600
(1)	70,5	57	44	42	41
(2)	26,5	33	36	33	30
$\frac{(2)}{(1)}$	0,37	0,58	0,82	0,79	0,73

(1) : % de méthyl-1 naphtalène non transformé
(2) : % de conversion en méthyl-2 naphtalène
$\frac{(2)}{(1)}$: rapport méthyl-2 naphtalène/méthyl-1 naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse. Ces résultats sont repris graphiquement par la figure 15.

On constate qu'aux températures voisines de 400-450°C les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le catalyseur traité par 4 % d'acide fluorhydrique. Au contraire, au delà de 500°C, l'isomérisation est plus importante, elle passe également par un maximum vers 525°C, mais décroît beaucoup moins vite au delà de cette température.

Figure 15 : Influence de la température sur l'isomérisation du méthyl-1 naphtalène en méthyl-2 naphtalène sur catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 8 % d'acide fluorhydrique. Pression atmosphérique, temps de contact : 7,5 secondes.

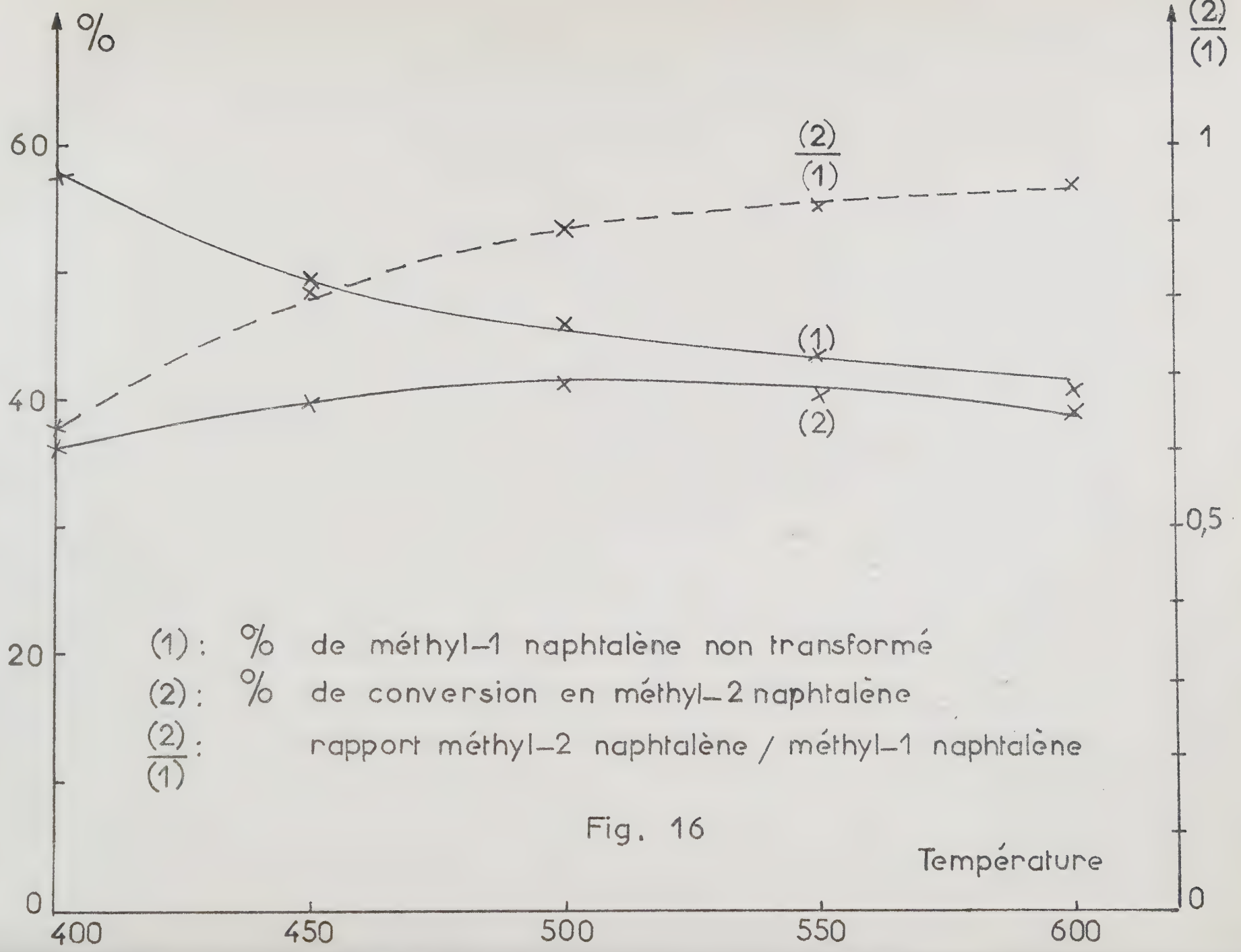

%
60
40
20
0
400
450
500
550
600
(2)/(1)
1
0,5
0
(1)
(2)
(1) : % de méthyl–1 naphtalène non transformé
(2) : % de conversion en méthyl–2 naphtalène
(2)/(1) : rapport méthyl–2 naphtalène / méthyl–1 naphtalène
Température

Fig. 16

14. Catalyseur siliccaluminate

Les expériences effectuées avec ce catalyseur, dans les mêmes conditions opératoires qu'aux paragraphes 12 et 13, ont donné les résultats suivants :

Température (°C)	400	450	500	550	600
(1)	57,5	49,5	46	44	41
(2)	36,5	40	41	40,5	39
$\frac{(2)}{(1)}$	0,63	0,81	0,89	0,92	0,95

(1) : % de méthyl-1 naphtalène non transformé
(2) : % de conversion en méthyl-2 naphtalène
$\frac{(2)}{(1)}$: rapport méthyl-2 naphtalène/méthyl-1 naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

La figure 16 traduit graphiquement ces résultats. On constate que dans l'intervalle de température 450-600°C les résultats varient peu, le mélange d'isomérisation étant sensiblement équimoléculaire.

2. ISOMERISATION DU METHYL-2 NAPHTALENE

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus dans l'isomérisation du méthyl-2 naphtalène, à différentes températures, sur le catalyseur oxyde de chrome-alumine traité par 4 % d'acide fluorhydrique, les opérations étant effectuées à la pression atmosphérique et avec un temps de contact de 7,5 secondes.

Température (°C)	400	450	500	550	600
(2)	$\geqslant 99$	90,5	83,5	88	94
(1)	0	5	10	5	0
$\frac{(1)}{(2)}$	0	0,06	0,12	0,06	0

(1) : % de conversion en méthyl-1 naphtalène
(2) : % de méthyl-2 naphtalène non transformé
$\frac{(1)}{(2)}$: rapport méthyl-1 naphtalène/méthyl-2 naphtalène.

Les pourcentages sont donnés en moles et se rapportent au mélange pris à la sortie du tube à catalyse.

Figure 16 : Influence de la température sur l'isomérisation du méthyl-1 naphtalène en méthyl-2 naphtalène sur catalyseur silicoaluminate.
Pression atmosphérique, temps de contact : 7,5 sec.

On constate que l'isomérisation à partir du méthyl-2 naphtalène est très faible, elle est même pratiquement nulle à 400°C et à 600°C.

3. CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus montre que :

- dans le domaine de température étudié l'isomérisation méthyl-1 naphtalène, méthyl-2 naphtalène est une réaction réversible;
- dans les conditions opératoires utilisées nous n'avons jamais atteint l'équilibre d'isomérisation.

CONCLUSIONS

Des trois réactions qui se produisent dans les conditions expérimentales de la présente étude, déméthylation, isomérisation, méthylation des méthylnaphtalènes, la première est celle qui se fait le plus facilement, la troisième celle qui se fait le plus difficilement et demande l'intervention de centres catalytiques de force d'acidité élevée.

L'allure des résultats obtenus dans la réaction d'isomérisation est comparable à celle des résultats obtenus dans la réaction de méthylation, ce qui nous conduit à penser que ces deux réactions procèdent, sinon par le même mécanisme, du moins par des mécanismes très voisins. L'explication de CULLINANE et CHARD (29) suivant laquelle l'isomérisation du méthyl-1 naphtalène se produirait dans la phase gazeuse, sans intervention du catalyseur, par un double échange de radicaux méthyle entre deux molécules de méthyl-1 naphtalène est purement gratuite (l'isomérisation n'a pas lieu en l'absence de catalyseur d'après nos expériences décrites dans ce qui précède).

Par ailleurs il a été montré, en partant de méthyl-1 naphtalène dont le carbone 1 était marqué (^{14}C), que, dans l'isomérisation du méthyl-1 en méthyl-2 naphtalène sur catalyseur silicoaluminate, le produit obtenu correspond essentiellement (92,8 % du β méthylnaphtalène formé) à la fixation d'un méthyle en position 2 par rapport au produit de départ et non en position 3, 6 ou 7 (*) (30).

Ceci étant, l'ensemble des réactions de déméthylation, isomérisation et méthylation du méthyl-1 naphtalène peut s'expliquer par le mécanisme suivant :

Chimisorption de la molécule de méthyl-1 naphtalène sur le catalyseur au niveau de la liaison $C_{arom.}$ — C, cette chimisorption se traduisant par un affaiblissement de cette liaison. Dans l'état chimisorbé le plan de la molécule de méthylnaphtalène est parallèle à la surface du catalyseur.

Différents cas sont possibles pour l'évolution ultérieure :

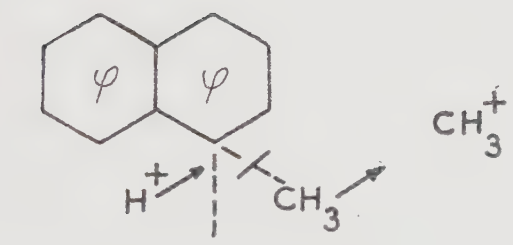
a) - la molécule se désorbe sans modification ;

b) - l'attaque par un proton H^+ au niveau du carbone 1 donne le naphtalène avec expulsion de l'ion CH_3^+ (fig. b);

(*) Remarquons que ce résultat ne prouve pas que l'isomérisation se fait par un mécanisme intramoléculaire.

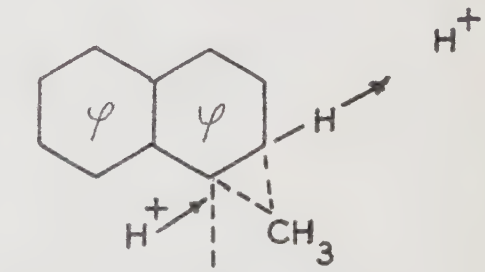
c) - l'approche du carbone 1 par un proton H^+ peut s'accompagner de la migration progressive du groupement méthyle de la position 1 à la position 2 avec éloignement progressif de l'hydrogène fixé en 2. Finalement l'état de transition aboutit à l'isomère méthyl-2 naphtalène avec expulsion, sous forme de proton H^+, de l'hydrogène primitivement en position 2. D'où obtention du méthyl-2 naphtalène après désorption (fig. c);

d) - l'approche par un ion CH_3^+ d'une molécule de monométhylnaphtalène chimisorbée peut donner la réaction de méthylation, avec expulsion d'un proton H^+, ce qui donne une molécule de diméthylnaphtalène chimisorbée. La désorption de cette molécule sans modification donne du diméthylnaphtalène; la désorption après déméthylation au niveau de la liaison $C_{arom.}$ — C responsable de la chimisorption donne un naphtalène monométhylé en une position quelconque et non forcément en position 2 comme dans le cas c).



catalyseur

fig. b



catalyseur

fig. c

On conçoit ainsi que la réaction de méthylation soit la plus difficile à réaliser d'une part et, d'autre part, que la formation de β méthylnaphtalène autre que le naphtalène méthylé en 2 soit très faible.

BIBLIOGRAPHIE

(1) B. GREENSFELDER, H. VOGE et G. GOOD, Ind. Eng. Chem., 1949, 41 2573.

(2) C. THOMAS, Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 2564.

(3) B. GRAVILOV et M. BUZANOV, Zhur. Obschei. Khim., 1958, 28, 2723.

(4) Th. DOUMANI , Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 1677.

(5) W. IPATIEW et N. ORLOW, Ber., 1929, 62 B, 593.

(6) A. SACHANEN, Brevet U.S. (1940) N° 2.194.449.

(7) R. HANSFORD, Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 671.

(8) B. GREENSFELDER, Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 1168.

(9) H. COONRADT, Brevet U.S. (1954) N° 2.689.266.

(10) S. HETZEL, Brevet U.S. (1955) N° 2.698.869.

(11) H. COONRADT, Brevet U.S. (1956) N° 2.774.801.

(12) A. ROCBUCK, Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 1135.

(13) L. BERG, E. KINDSCHY, W. REVEAL et H. SANER, Chem. Eng. Progress, 1951, 47, 469.

(14) C. THOMAS, Catalysis, 1954, Vol.I, p.343.

(15) C. PLANCK, Catalysis, 1954, Vol.I, p.341.

(16) Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN et L. de MOURGUES, J.Chimie Physique, 1954, 51, 723.

(17) A. OBLAD, G. MILLS et T. MILLIKEN, Advances in Catalysis, 1951, Vol. III p.199.

(18) J. MAPES et R. EISCHENS, J. Phys. Chem.,1954, 58, 1059.

(19) H. PINES et W. HAAG, J.Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2471.

(20) S. VOLTZ, A. HIRSCHLER et A. SMITH, J. Phys. Chem., 1960, 64, 1594.

(21) T. MILLIKEN, G. MILLS et A. OBLAD, Discus. Faraday Soc., 1950, 8, 279.

(22) C. THOMAS, Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 2564.

(23) O. JOHNSON, J. Phys. Chem., 1955, 59, 827.

(24) A. WEBB, Ind. Eng. Chem., 1957, 49, 261.

(25) J. GUERRIER, Thèse (Caen), 1960.

(26) R. BARTH et E. BALLON, Anal. Chem., 1961, 33, 1080.

(27) C. HALL, J. Soc. Chem. Ind., 1935, 54, 208.

(28) A. TILICHEEV et V. SHCHITIKOV, Foreign. Petroleum Tech.,1938, 6, 48.

(29) N. CULLINANE et S. CHARD, J. Chem. Soc., 1948, 804 ; Nature (London), 1948, 161, 690.

(30) N. VOROZHTSOV et V. KOPTYUG, Khim. Nauka i Prom., 1959, 4, 409.

VU
Le Président du Jury

R. ROMANET

VU
Le Doyen

N. LOZAC'H

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Caen, le

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université

P.DAURE